



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

개질 poly(ethylene oxide) 전해질 또는 개질
poly(ether ether ketone) 막으로 제조된
전기활성고분자 구동체

Electroactive Polymer Actuators Fabricated with
Modified Poly(ethylene oxide) Electrolyte or
Modified Poly(ether ether ketone) Membrane

2014년 2월

서울대학교 대학원
화학생물공학부
윤 벼 리

개질 poly(ethylene oxide) 전해질 또는 개질 poly(ether ether ketone) 막으로 제조된 전기활성고분자 구동체

Electroactive Polymer Actuators Fabricated with Modified
Poly(ethylene oxide) Electrolyte or Modified Poly(ether
ether ketone) Membrane

지도교수 조 재 영

이 논문을 공학박사학위논문으로 제출함
2014년 1월

서울대학교 대학원
화학생활공학부
윤 벼 리

윤벼리의 박사학위논문을 인준함
2013년 12월

위 원 장	_____ (인)
부 위 원 장	_____ (인)
위 원	_____ (인)
위 원	_____ (인)
위 원	_____ (인)

초 록

전기활성고분자는 외부 자극에 의해 형상이 변화하는 형태의 구동체로, 큰 외부 에너지원과 구동부의 필요 없이 자체적으로 움직일 수 있는 소재이다. 이에 따라 MEMS, 우주과학 등 미소화, 다기능화된 구동 소재를 필요로 하는 분야에서 현재 다양한 연구가 진행 중이다. 이 중 이온성 전기활성 고분자는 저전압에서 큰 변형을 가져올 수 있는 장점으로 차세대 구동체 소재로 각광받고 있지만, 이온의 이동에 따른 구동에 기인한 낮은 구동력 및 외부 전해질의 필요성에 의한 응용 분야의 제한이 있었다.

본 연구에서는 개질 폴리에틸렌옥사이드 (poly (ethylene oxide), PEO) 와 개질 폴리이써이써케톤 (poly (ether ether ketone), PEEK) 을 두 종류의 이온성 전기활성고분자 구동체에 적용하여 각각이 가지는 한계점을 개선하고자 하였다. 가교 반응을 통해 개질된 고체 고분자 전해질과 수소 결합으로 개질된 이온 교환막을 제조하여 이를 전도성 고분자와 이온성 고분자-금속 복합체 (IPMC) 구동체에 응용하였다.

첫째로 광가교반응을 이용하여 고체 고분자 전해질을 제조, 공기 중 구동이 가능한 전도성 고분자 구동체를 제작하였다. 가교도를 변화시키며 고체 고분자 전해질을 제조하여 이에 따른 기계적 물성 및 막특성의 변화를 관찰하였으며 최종적으로 구동 성능과의 관계를 확인하여 전도성 고분자 구동체의 구동에는 적절한 가교도가 수반되어야 함을 확인하였다.

다음으로 이온 교환막을 수소 결합을 이용하여 개질, 기계적 물성이 향상된 IPMC 구동체를 제작하였다. 높은 함수율이 단점인 술폰화된 PEEK (sulfonated PEEK, SPEEK) 에 수소 결합을 이용

한 개질 반응을 도입하여 함수율을 제약함과 동시에 기계적 물성을 강화하여 IPMC 구동체의 구동력을 향상시켰다. 두 가지 종류의 다아민계 단량체를 도입하여 반응을 실시하였으며 이때 이온 교환막과 전극 간의 결합력을 강화시키기 위하여 백금 입자를 추가로 도입한 구동체를 제작하였다. 제작된 IPMC는 기존 이온교환막을 이용한 구동체 대비 우수한 구동력을 보였으며, 개질에 의한 치수 안정성과 물성 향상이 이온 교환막의 형성에 기여하였음을 확인하였다.

주요어 : 개질, 전도성 고분자, 고체 고분자 전해질, 이온성 고분자-금속 복합체, 이온 교환막

학번 : 2006 - 21363

목 차

초 록	-----	i
목 차	-----	iii
LIST OF TABLES	-----	vii
LIST OF FIGURES	-----	viii
ABBREVIATION AND NOMENCLATURE	-----	xii
 I. 서 론	-----	1
1.1 연구의 배경	-----	1
1.1.1 전기활성고분자 구동체	-----	1
1.1.2 가교 반응으로 개질된 고분자 소재	-----	3
1.2 연구의 범위 및 목적	-----	8
 II. 개질 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 이용한 전도성 고분자 구동체의 제작	-----	11
 2.1 서론	-----	11
2.1.1 연구 배경	-----	11
2.1.1.1 전도성 고분자 구동체	-----	11
2.1.1.2 공기 중 구동 가능한 전도성 고분자 구동체	-----	13
2.1.1.3 실험의 개요	-----	15
2.2 실험	-----	18
2.2.1 재료	-----	18

2.2.2 고체 고분자 전해질 제조 -----	19
2.2.2.1 가교된 빗모양의 PEO 중합 -----	19
2.2.2.2 고체 고분자 전해질 제조 -----	20
2.2.3. 고체 고분자 전해질의 분석 -----	22
2.2.3.1 내부 구조 분석 -----	22
2.2.3.2 고분자 전해질의 기계적, 전기적 물성 -----	23
2.2.4 전도성 고분자 구동체 제조 -----	25
2.2.5 전도성 고분자 구동체의 평가 -----	27
2.2.5.1 구조 분석 -----	27
2.2.5.2 구동 성능 분석 -----	27
2.3 결과 및 고찰 -----	31
2.3.1 가교도 조절에 따른 고체 고분자 전해질 비교 -	31
2.3.1.1 고체 고분자 전해질의 구조 분석 -----	31
2.3.1.2 고체 고분자 전해질의 기계적 물성 비교 --	40
2.3.1.3 고체 고분자 전해질의 전기적 물성 비교 --	43
2.3.2 전도성 고분자 구동체의 분석 -----	50
2.3.2.1 구조 분석 및 비교 -----	50
2.3.2.2 고분자 전해질의 가교도 조절에 따른 전도성 고분자 구동체의 물성 변화 -----	54
2.3.2.3 고분자 전해질의 가교도 조절에 따른 구동 성능 -----	60
2.3.2.4 PPy 구동체의 구동 안정성 분석 -----	68
2.4 요약 -----	71

III. 개질 poly(ether ether ketone) (PEEK)를 이용한 이온성 고분자-금속 복합체 (IPMC) 구동체의 제조	-- 74
3.1. 서론	74
3.1.1 연구 배경	74
3.1.1.1 이온성 고분자-금속 복합체(IPMC)	74
3.1.1.2 이온 교환막	75
3.1.1.3 sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)	76
3.1.1.4 실험의 개요	78
3.2 실험	83
3.2.1 재료	83
3.2.2 개질된 SPEEK (mSPK) 제조	84
3.2.2.1 PEEK의 술폰화 반응	84
3.2.2.2 개질 반응 및 이온교환막의 제조	85
3.2.3 이온교환막의 특성 분석	86
3.2.3.1 이온교환막의 막 특성 분석	86
3.2.3.2 이온교환막의 기계적 물성	90
3.2.4 mSPK를 이용한 IPMC의 제작 및 분석	91
3.2.4.1 mSPK-IPMC의 제조	91
3.2.4.2 mSPK-IPMC의 전극 분석	92
3.2.4.3 제조된 IPMC의 구동 성능	94
3.2.5 백금 입자 도입을 통한 전극 강화	97

3.2.5.1 백금 입자가 도입된 mSPK-IPMC (PmSPK-IPMC)	97
3.2.5.2 PmSPK-IPMC의 제조 및 분석	97
3.3 결과 및 고찰	100
3.3.1. SPEEK의 개질 전후 특성 비교	100
3.3.1.1 SPEEK의 술폰화 반응	100
3.3.1.2 개질 전후 이온교환막의 막특성 비교	100
3.3.1.3 이온교환막의 기계적 물성	112
3.3.2 IPMC의 구동 성능 확인	114
3.3.2.1 IPMC의 전극 및 기계적 물성 분석	114
3.3.2.2 IPMC의 구동 특성 확인	115
3.3.3 PmSPK 이온교환막의 물성	119
3.3.3.1 백금 입자 도입 전후 막 특성 비교	119
3.3.3.2 백금 입자 도입 전후 기계적 물성 변화	120
3.3.4 PmSPK-IPMC의 구동 성능 확인	123
3.3.4.1 PmSPK-IPMC의 전극 특성 분석	123
3.3.4.2 mSPK-IPMC/PmSPK-IPMC의 전기화학적 특성	124
3.3.4.3 mSPK-IPMC/PmSPK-IPMC의 구동 비교	129
3.4 요약	134
IV. 결론	136
참고문헌	139
Abstract	145

LIST OF TABLES

Table 2-1. Ionic conductivity and modulus of cPEO and VE.

Table 2-2. Thickness and force generated by PVE actuators.

Table 3-1 Water uptake and ionic conductivity of SPEEK
membrane and mSPK membranes.

Table 3-2. IEC of SPEEK membrane and mSPK membranes.

LIST OF FIGURES

- Figure 1-1. Types of electroactive polymers : (a) dielectric elastomer, (b) ionic gel, (c) carbon nanotubes, and (d) ionic polymer-metal composites.
- Figure 2-1. Actuation mechanism of air-operating conducting polymer actuator.
- Figure 2-2. PVDF-PEO SPE fabrication scheme.
- Figure 2-3. Fabrication of conducting polymer actuator from the prepared SPEs.
- Figure 2-4. Conducting polymer specimen for actuation test and laser displacement / force measurement system.
- Figure 2-5. FT-IR spectra of PEGM & PEGDM mixture and photopolymerized SPEs.
- Figure 2-6. SEM images of PVDF before (a, c) and after (b, d) PEO-filling
- Figure 2-7. ATR-IR spectra of PVDF and SPEs.
- Figure 2-8. WAXD spectra of PVDF, cPEO-5, VE-0, VE-2, VE-5.
- Figure 2-9. Thermal diagram of cPEO (a) and VEs (b).

- Figure 2-10. Young's modulus of cPEO and VE vs. crosslinker contents.
- Figure 2-11. Ionic conductivity of cPEO and VE vs. crosslinker contents.
- Figure 2-12. Swelling ratio of PC vs. crosslinker contents.
- Figure 2-13. Ionic conductivity ratio of cPEO and vE.
- Figure 2-14. FT-IR spectra of polymerized PPy.
- Figure 2-15. SEM images of surface and cross-section of VE-2 (a, c) and PVE-2 (b, d).
- Figure 2-16. Ionic conductivity of VE & PVE (a), ionic conductivity ratio of VE & PVE (b).
- Figure 2-17. Swelling ratio of PVE and VE vs. crosslinker contents.
- Figure 2-18. SEM images of surface and cross-section of VE-0 (a, b), VE-2 (c, d), VE-5 (e, f) after pyrrole swelling.
- Figure 2-19. ATR-IR spectra of VE before and after pyrrole swelling (VE-0 : top, VE-5 : bottom).
- Figure 2-20. Displacement of PVE actuators in 3 V, 0.1 Hz.
- Figure 2-21. Displacement of PVE actuators in DC 3 V.
- Figure 2-22. Cross-sectional SEM images of PVE-0 (a, b), PVE-2 (c, d), PVE-5 (e, f) after pyrrole swelling and PPy polymerization.
- Figure 2-23. Actuation performance and cross-sectional SEM images of PVE-1.5, PVE-2, and PVE-2.5.

Figure 2-24. Displacement change of PVE actuators by actuation cycles.

Figure 3-1. Actuation mechanism of IPMC actuator.

Figure 3-2. Chemical structure of Nafion and Aquivion ion-exchange membrane.

Figure 3-3. Sulfonation scheme of PEEK.

Figure 3-4. SPEEK after swelling at 40 °C deionized water.

Figure 3-5. Formation of hydrogen bridges between SPEEK and monomer.

Figure 3-6. Actuator specimen for actuation test and laser displacement / force measurement system.

Figure 3-7. Scheme of PmSPK membrane fabrication process.

Figure 3-8. ^1H -NMR spectra of sulfonated PEEK.

Figure 3-9. Thermodiagram of SPEEK and mSPKs.

Figure 3-10. DMA data of SPEEK, DM7, and DM9.

Figure 3-11. IR spectra of SPEEK, monomer, and mSPK.

Figure 3-12. SAXS spectra of Nafion and mSPK membranes.

Figure 3-13. Young's modulus of mSPK membranes.

Figure 3-14. Metal contents and surface resistance change via electrode plating cycles of DE7 (a), DE9 (b), DM7 (c), and DM9 (d).(bottom right).

Figure 3-15. Young's modulus of mSPK-IPMCs.

Figure 3-16. Force generation of mSPK-IPMCs and electrode damage after actuation.

Figure 3-17. Water uptake and ionic conductivity comparison of mSPK and PmSPK membranes.

Figure 3-18. Cross-sectional SEM images of before (top) and

after (bottom) heat pressing of two PmSPK membranes.

Figure 3-19. Metal contents comparison of mSPK-IPMC and PmSPK-IPMC (DM7 (a), DM9 (b), DE7 (c), DE9 (d)).

Figure 3-20. Surface morphology of IPMCs observed with FE-SEM and cross-sectional electrode observed with FE-TEM (a, b : mSPK-IPMC, c, d : PmSPK-IPMC).

Figure 3-21. Young's modulus comparison of mSPK and PmSPK before (a) and after (b) IPMC fabrication.

Figure 3-22. Chronoamperometric data of mSPK and PmSPK-IPMCs.

Figure 3-23. Generated force of mSPK / PmSPK-IPMCs.

Figure 3-24. Displacement of mSPK-IPMC (a : DE7, DE9, b : DM7, DM9) and PmSPK-IPMCs (c : DE7, DE9, d : DM7, DM9), 4 V, 0.1 Hz.

Figure 3-25. Actuation repeating test of mSPK / PmSPK- IPMC (top) and resistance change from repeated actuation (bottom).

ABBREVIATION AND NOMENCLATURE

ATR-IR	attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy
FT-IR	fourier transform infrared spectroscopy
CA	chronoamperometry
CP	conducting polymer
cPEO	comb-like network PEO
DE	4,4'-diaminophenyl ether
DM	4,4'-diaminophenyl methane
DMAc	N,N'-dimethyl acetamide
DSC	differential scanning calorimetry
EAP	electroactive polymer
EDS	energy dispersive spectroscopy
FE-SEM	field emission scanning electron microscopy
IEC	ion exchange capacity
IPMC	ionic polymer-metal composite
I-R	impregnation-reduction method
MC	metal contents
NMR	nuclear magnetic resonance
mSPK	modified sulfonated poly(ether ether ketone)
PC	propylene carbonate
PEGDM	poly(ethylene glycol) dimethacrylate
PEGM	poly(ethylene glycol) methacrylate
PEO	poly(ethylene oxide)
PMMA	poly(methyl methacrylate)
PmSPK	platinum particle-incorporated modified sulfonated poly(ether ether ketone)

PPy	polypyrrole
PVDF	poly(vinylidene fluoride)
PVE	polypyrrole-PVDF-PEO actuator
SAXS	small angle X-ray scattering
SPE	solid polymer electrolyte
SPEEK	sulfonated poly(ether ether ketone)
FE-TEM	field emission transmission electron microscopy
UTM	universal testing machine
WAXD	wide angle X-ray diffraction

I. 서론

1.1 연구의 배경

1.1.1 전기활성고분자 구동체

구동체 (actuator) 는 외부의 자극, 주로 에너지를 기계적인 에너지로 변환하여 다시 일의 형태로 변형시킬 수 있는 재료와 기기, 시스템을 의미한다. [1] 오늘날 대표적으로 응용되는 구동체로는 열 기관 혹은 연소 기관, 전자기 모터, 압전 세라믹 모터, 수압식 기기, 공압식 기기 등이 있다. [2] 이러한 구동체 및 장치들은 기본적으로 생체 근육의 구동 형태 및 특성과 시스템을 기반으로 하여 이에 최대한 근접한 움직임 또는 이를 뛰어넘을 수 있는 큰 구동력 또는 구동 변위를 가질 수 있도록 연구의 방향이 진행되어 왔다. [3, 4] 그러나 이러한 구동 장치들은 아직까지 실제 근육과는 비교할 수 없을 정도의 낮은 에너지 변환 효율 및 구동 특성 등을 지니고 있다. [3, 4] 특히 최근 대두되고 있는 최첨단 분야인 MEMS, 우주 산업 등에 응용되기 위해서는 소형화, 경량화 및 큰 에너지 효율 등이 요구되는데, [5, 6] 기본적으로 외부의 큰 에너지 공급원이 필요한 위 장치들을 감안하여 볼 때 이를 극복하기 위한 연구가 우선 필요하다고 볼 수 있다.

1880년 독일의 뢰트겐이 고 자기장 하에서 천연고무에 변형이 일어나는 현상을 보고한 이래로 [7] 유전성 탄성체 (dielectric elastomer)의 전기적 활성이 연구되기 시작하며 전기활성고분자 (electroactive polymer, EAP) 의 개념이 제시되기 시작하였다. 남

지르콘-티타니아 (lead zirconate-titanate) 와 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)와 같은 무기물과 고분자 재료에서의 압전 효과 (piezoelectric effect)가 발견된 이후, [8, 9] 유기 및 기능성 고분자 재료의 연구와 더불어 EAP에 관련된 연구 또한 본격화 되었다. EAP는 구동의 원인에 따라 ‘전기적 EAP’ (electronic electroactive polymer)와 ‘이온성 EAP’ (ionic electroactive polymer)로 분류된다. 전기적 EAP는 전기장 또는 쿨롱 힘에 의해 형상이나 부피가 변화하는 고분자이며, 강유전성 액정 탄성체 (ferroelectric liquid crystal elastomer), [10] 전기변형 그라프트 탄성체 (electrostrictive graft elastomer), [11] poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (PVDF-CTFE) 등의 PVDF 계열의 공중합체로 구성되는 전기변형 강유전성 고분자 (electrostrictive relaxor ferroelectric polymer)와 PVDF와 같은 압전 고분자 (piezoelectric polymer), [12] 실리콘, 아크릴 탄성체로 구성된 유전 전기활성 탄성체 (dielectric electroactive elastomer) [13] 등이 보고되었다. 전기적 EAP는 두께 방향으로 큰 맥스웰 힘 및 쿨롱 힘이 요구되므로 상대적으로 높은 구동 전압 ($>150 \text{ V}/\mu\text{m}$ 두께, 대략 1 kV 이상의 고전압) 이 요구되며 이온성 EAP보다 큰 변형을 유도하기 어려운 단점을 가지고 있으나, 빠른 응답 속도와 생성되는 구동력 및 에너지 밀도가 큰 장점을 가지고 있다. 이온성 EAP는 이온 및 전해질의 환경 하에서 전압 인가 시 이온의 이동과 확산에 의해 형상이나 부피가 변화하는 고분자이다. 대표적인 이온성 EAP로는 poly(acrylic acid)와 poly(acrylonitrile) 등을 기본으로 하는 이온 고분자 겔 (ionic polymer gel), [14] polypyrrole [15-17] 과 polyaniline [18-22] 과 같은 전도성 고분자 (conducting polymer), [23] 탄소 나노 튜브 (carbon nanotube), [24] 셀룰로오스를 기반으로 하는 전기활성 종이

(electroactive papers) [25] 등이 보고되어 왔다. 이온성 EAP는 전기적 EAP에 비해 작은 구동력을 가지며, 이온의 이동이 수반되어야 하기 때문에 공기 중 구동 안정성이 낮다는 단점이 있으나, 상대적으로 낮은 구동 전압 (~ 7 V) 에서 구동이 가능하며 생성되는 변형 및 변위가 크다는 장점을 가지고 있다. 또한 재료에 따라 굽힘 변형, 인장 및 수축 변형 등 다양한 구동을 구현할 수 있으며, 소형화에 유리하다. 전기활성고분자 구동체의 종류 및 구동 형상을 Figure 1-1 에 간략히 나타내었다.

EAP의 장점인 소형화 가능성, 경량성 및 유연함 등으로 인하여 다양한 분야에 적용하고자 하는 연구가 진행 중이며 [26-30] 이를 응용하여 초소형 비행체 (micro-scale air vehicle, MAV), 촉각 활용 점자 기기 (haptic device), 평판 스피커 (flat panel speaker) 등의 기기로의 응용 가능성이 발견되었다. [26, 31] 또한 EAP의 우수한 구동 특성을 바탕으로 생체 근육을 대체하고자 하는 연구 또한 지속적으로 진행 중이다. [26-29] 전기적 EAP는 높은 에너지 밀도와 자유로운 공기 중 구동, 제어 가능한 형상 등으로 인하여 로봇의 구동 장치에 응용이 가능할 것으로 예상되며, [26] 이온성 EAP는 전해질 또는 생체 내 구동이 가능하며 구동 형상이 실제 근육의 움직임과 유사하기 때문에 소형 의료 기기나 재활 기기 등에 응용이 가능할 것으로 보고되어 있다. [32, 33]

1.1.2 가교 반응으로 개질된 고분자 소재

가교 (crosslink) 는 고분자의 주 사슬과 주 사슬을 잇는 결합을 뜻한다. 공유 결합이나 이온 결합으로 구성되며, 가교의 형성으로 인하여 분자 간의 그물 구조를 띄게 되며, 분자의 크기가 커지

게 되어 기계적 물성과 내열성 등이 변화하게 된다. 유기 합성이나 생화학에서의 가교 반응은 단백질이나 유기물 간의 결합을 형성시켜 안정성을 확보하는 데에 주안점을 두며 고분자 과학에서의 가교 반응은 고분자 자체의 물성 향상에 초점을 맞추는 연구이다. 고분자에서의 가교는 크게 물리 가교와 화학 가교로 구분할 수 있으며, 가교제로는 금속 착화합물, 저분자 / 고분자 단량체 등을 이용한다. [34]

가교 반응으로 결합된 고분자는 하나의 분자로 볼 수 있으며, 고무 등의 탄성체나 열경화성 (thermoset) 수지 등으로 변형된다. 가교 반응 후에는 녹거나 용해되지 않으며, 기계적 물성의 강화, 흡수율 (water uptake) 의 증가 등의 효과가 있다. [35] 열적 특성의 변화로는 유리 전이 온도의 증가, 열적 안정성 증가, 열팽창 계수의 감소 등의 효과가 있으며, 화학적 특성의 변화로는 기존 용해 가능하였던 용매에의 비용해성과 겔 형태를 형성하여 탄성율 등의 증가가 있다. 특히 친수성 고분자나 특정 용매에 용해되는 고분자는 가교 반응 후 치수 안정성의 증가로 용매 함입 후에도 형태를 유지하는 특징이 있다. 고분자에 도입 되는 가교 반응은 크게 두 종류로 구분할 수 있으며 물리 가교 (physical crosslinking) 는 이온 결합, 수소 결합 등의 형태로 이루어지며, 화학 가교 (chemical crosslinking) 는 단량체나 방사선 조사 등으로 실제 화학적 결합을 형성하는 형태로 이루어진다. 물리 가교는 다작용기 (multifunctional group) 를 가지는 단량체/올리고머 등을 도입하는 방법, 가황 반응 (vulcanization), 방사선 조사를 통한 결합, 광민감성 작용기를 이용한 광중합 등이 있으며 화학 가교는 이온기를 이용한 가교, 수소 결합을 이용한 가교 등이 있다.

다작용기를 가지는 단량체를 이용하는 가교는 주로 열경화

성 고분자 소재의 제작에 이용되며, phenol resin, urethane resin, melamine resin, epoxy resin, polyester 등이 대표적인 가교반응으로 제조된 열경화성 고분자이다. 고분자 산업에서 가장 널리 사용되는 화학 가교법이며, composite matrix의 제조에도 주로 사용되고 있다. 가교 전 고분자를 가교반응이 이루어진 망상 형태로 제조하는 공정을 curing으로 칭하며, curing 과정에서 적절한 경화제와 열 등이 추가 된다 (epoxy, unsaturated polyester 등은 열없이도 가교 반응이 진행된다). 가황반응은 인류가 합성 고무를 제조하면서부터 연구되었던 가장 오래된 가교의 방식이다. 주로 탄성체 (elastomer) 제조에 사용되며, 현재는 황을 비롯하여 peroxide, oxide, amine 등을 이용한 탄성체 제조에 사용되는 모든 기법을 통칭한다. Peroxide를 이용한 가황 반응은 polyethylene, polypropylene 등의 polyolefin 계열 고분자와 silicon 고분자 등에 이용되며, peroxide의 hemolytic cleavage에 의한 라디칼 생성으로 형성되는 결합을 응용한다. 황을 이용한 가교 반응은 1839년 미국의 Goodyear와 영국의 MacIntosh, Hancock에 의해 각각 처음 발견된 이래로 사용되고 있는 가장 오래된 가교 방식으로, 천연 고무, SBR (styrene-butadiene rubber) 에 이용되고 있다. Dithiocarbamic acid의 아연염이나 tetramethylenethiuram disulfide 등의 유기 황 화합물 등의 가속제 (accelerator) 와 산화 아연 (zinc oxide), stearic acid 등의 개시제 (activator) 첨가로 반응을 개시/가속시킬 수 있다. 방사선을 이용하는 가교는 광자, 전자, 중성자 등으로 형성되는 방사선을 고분자에 직접 조사시켜 라디칼을 형성, 가교를 형성한다. 이때 방사선의 세기 조절이 중요한 조절 인자로 작용하며, 너무 약할 경우 라디칼의 형성 속도가 소멸 속도보다 느려 반응이 형성되지 않으며, 너무 강할 경우 라디칼의 형성 보다 고분자 주 사슬의 절단 (chain

scission) 이 일어나 분해 (degradation) 될 수 있다. 주로 polyethylene, vinyl polymer, 불소계 고분자 (poly vinylidene fluoride 등) 의 가교에 응용되며 peroxide를 이용한 가황 반응과 유사한 형태로 라디칼이 형성되어 가교가 진행된다. 광민감성 인자를 도입한 가교는 주로 UV선으로 가교 반응이 진행되며, UV 광 하에서 라디칼을 형성할 수 있는 광 개시제 (photoinitiator)를 도입한 후 진행하거나 UV 조사 시 라디칼을 형성할 수 있는 작용기 (photocyclic addition 등)를 가진 단량체를 이용한 가교 등으로 나눌 수 있다.

물리 가교는 고분자 사슬 내 친화력이 존재하는 부분을 결합하여 작용기 간의 인력에 의한 결합, 수소 결합, 이온성 결합 등의 실제 화학적 결합 (bonding) 이 없는 형태의 가교 반응이다. 물리 가교는 화학 가교보다는 약한 결합력을 가지고 있으며, 특정 조건 하에서는 역반응이 생길 수 있는 특징이 있다. 고분자 사슬 내부 친화력을 이용하는 가교는 주로 블록 공중합체 (block copolymer)를 이용하며 대표적인 예로 SBS (styrene-butadiene-styrene) triblock copolymer를 들 수 있다. Styrene과 butadiene은 서로 잘 섞이지 않은 (immiscible) 성질을 가져 고분자 제조 시에도 두 고분자의 상이 분리된 상태로 존재한다. 이때 양 끝단의 styrene 기들 간의 결합이 가교점으로 작용하며, 상대적으로 길고 유연한 butadiene 사슬이 styrene 블록을 감싼 형태로 존재한다. 이 결합은 열에 취약하며, 열을 가했을 시 styrene 그룹이 해체되어 열가소성 고분자와 같은 거동을 보인다. Metallocene 촉매로 제조된 다른 tacticity를 가지는 polypropylene (PP) 또한 내부에 atactic PP block과 isotactic PP block이 존재하여 위와 같은 형태를 보일 수 있다. 액정형 고분자도 위와 같은 형태로 결합 가능하다. 수소 결합의 경우, 산소, 질소 등

전기 음성도가 강한 원자들과 수소 간의 결합으로 이루어져 있으며, 실제 결합보다는 약하지만 충분히 강한 형태의 결합을 유지한다. 그러나 수소 결합의 경우 물에 취약하며 상대적으로 크기가 큰 고분자 보다는 올리고머 크기의 분자 등에 적합한 결합이다. 이온성 결합은 술폰기, 카르복시기 등의 이온성 작용기가 내부에 존재하는 고분자에서 발견된다. 일반적으로 소수성 (hydrophobic) 한 주 사슬에 비해, 이온성 작용기는 이온 균형을 맞추기 위하여 짝이온과 더불어 형성되어 있기 때문에 친수성을 가진다. 이때 친수성인 이온기들이 고분자 형성 과정에서 인력을 발생시켜 이온기만의 구역 (domain)을 만들게 되며 이때 형성된 이온기 구역이 가교점으로 작용한다. 열에 취약하여 열을 가했을 시 가교점이 분해되는 현상이 발생하나 내부에 존재하는 이온기가 기존 고분자에서 부여하기 어려웠던 친수성 및 이온 교환성을 고분자에 부여하기 때문에 전해질이나 이온 제거용 담수막 등에 응용된다.

1.2 연구의 범위 및 목적

가교 반응은 산업 전반에서 고분자의 물성 강화를 위하여 다양한 형태로 응용되고 있다. 기존 고분자의 물성을 제약할 수 있는 단점이 있지만 적절한 양으로 조절된 가교 반응은 기존 고분자의 단점 - 약한 기계적 물성, 열적 불안정성, 치수 불안정성 등을 극복할 수 있는 가장 간단한 반응으로 이용 가능하다.

본 연구에서는 고분자의 물성 강화를 위하여 가교 반응을 도입하여 전기활성고분자 구동체의 구동에 미흡한 부분을 강화하는 실험을 진행하였다. II장에서는 전도성 고분자 구동체의 공기 중 구동에 필요한 고체 고분자 전해질의 안정성 확보를 위하여 광개시제를 이용한 화학적 가교를 도입하여 고분자 전해질의 물성을 향상시키는 연구를 진행하여 그 물성을 평가하고 실제 구동에서 가교 반응이 가지는 효과를 확인하였다. 광가교반응으로 빗모양의 그물 구조 고분자를 제조한 후, 이를 높은 기계적 물성을 가지는 지지체에 함입시켜 고체 고분자 전해질을 제조하였다. 전도성 고분자를 여기에 도입한 후 막특성, 구동 특성 등을 가교도와 비교하여 가교 반응이 고체 고분자 전해질, 나아가 공기 중 구동하는 전도성 고분자 구동체에 미치는 영향을 확인하였다. 따라서 II장의 최종 목표는 가교 반응으로 고체 고분자 전해질을 개질, 전도성 고분자 구동체에 미치는 영향을 확인하는 것이며, 연구의 범위는 고체 고분자 전해질의 제조 및 분석, 구동체의 제조 및 구동 성능 확인과 가교도에 따른 각각의 물성 비교이다.

III장에서는 수소 결합을 도입하여 이온성 고분자-금속 복합체 (IPMC) 구동체에서 기존에 사용되었던 이온 교환막을 대체하는 새로운 이온 교환막을 제시, 기계적 물성의 강화를 통한 구동 성능

의 향상을 확인하였다. 구체적으로, 높은 기계적 물성을 지나나 지나친 함수 반응으로 겔화의 문제가 있는 고분자를 수소 결합을 이용하여 개질하여 함수율을 제한하고 기계적 물성을 추가로 보강하여 기존에 사용된 이온 교환막의 한계를 극복하고 높은 구동력을 가지는 구동체를 제조하고자 하였다. 따라서 III장의 연구 목표는 높은 가능성에도 불구하고 지나친 함수율로 인한 응용의 제약이 있었던 이온 교환막에 수소 결합을 도입, IPMC 구동체용 이온 교환막으로 응용하는 것으로 하며, 연구의 범위는 단량체 농도의 조절에 따른 이온 교환막의 기계적 물성, 막 특성 변화와 구동체 제조 및 구동 성능 확인, 최종적으로 이에 따른 각각의 특성 비교로 한다.

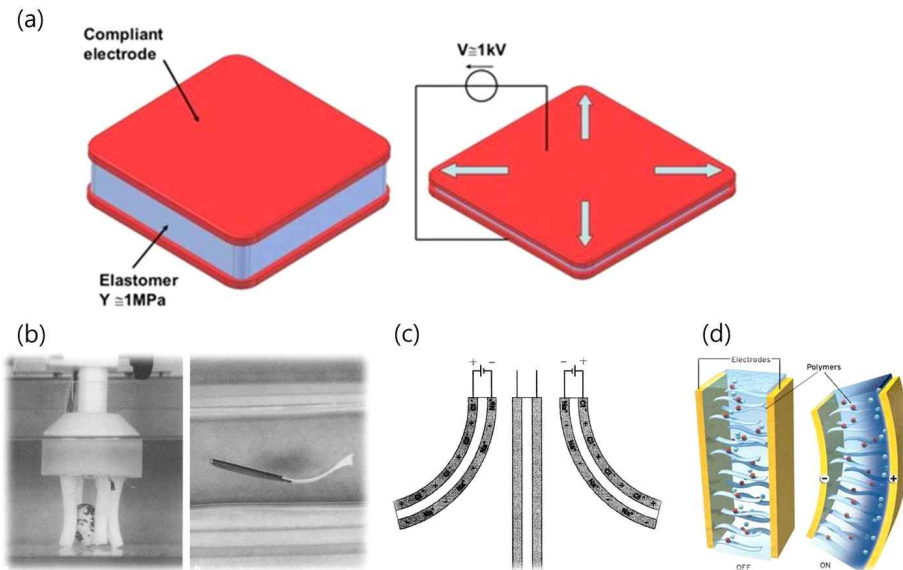


Figure 1-1. Types of electroactive polymers : (a) dielectric elastomer, (b) ionic gel, (c) carbon nanotubes, and (d) ionic polymer-metal composite (IPMC).

II. 가교된 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 이용한 전도성 고분자 구동체의 제작

2.1 서론

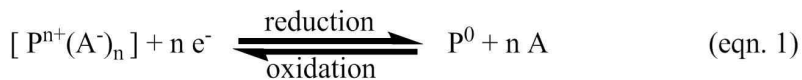
2.1.1 연구 배경

2.1.1.1 전도성 고분자 구동체

전기활성고분자 (electroactive polymer) 중 전도성 고분자 (conducting polymer) 는 외부의 자극, 특히 전기적 자극에 의하여 산화/환원 반응이 일어나게 되며, 이때 변화하는 전하와의 균형을 맞추기 위하여 이온의 혼입/축출 (doping/dedoping) 이 동반된다. 이러한 혼입제 (dopant)와 이에 수반되는 용매의 이동에 의한 부피 변화가 전도성 고분자 구동체의 주요한 구동 메커니즘으로 작용하게 된다. [36] 이에 추가하여, 전압 인가 시 결합의 길이 또는 각도 변화에 따른 메커니즘도 구동의 일환으로 생각되어 지나, 혼입제의 이동에 따른 부피 변화에 의한 효과가 이를 상쇄할 수 있을 정도로 크므로 여기에서는 이에 대한 논의는 제외한다. 구동 메커니즘에 대해 상세하게 설명하자면, 먼저 전도성 고분자의 구조에 대한 논의가 필요하다. 전도성 고분자는 고분자 주 사슬에 넓게 펼쳐져 있는 공액구조 (π -conjugation) 로 이루어져 있으며, 이때 사슬에 충분한 (+) 전압을 걸어주게 되면 산화 반응을 겪게 되며 전자를 뺏기고 양전하로 비편재화 되어 전도성을 띄게 된다. 이 때 전기적 중성을 맞추기 위하여 음이온이 고분자에 배위, 음전하가 양전하를 보상하게 된다. 이러한 전하 이동, 이온 이동에 따라 탄소-탄소 간 결합길이

나 결합각의 변화로 cis-trans 이성질화가 일어나거나 혹은 고분자 주 사슬과 용매 간의 상호 작용이 일어날 수 있다. 이때 전자는 위에서 언급한 전압 인가 시 결합의 길이 또는 각도 변화에 의한 구동이며 후자는 혼입제의 이동에 따른 부피 변화이다. 이러한 변화는 전도성 고분자의 부피를 변화시키며, 그 중 가장 큰 부피변화를 가져오는 메커니즘은 이온 혹은 이에 수반된 용매 분자가 산화/환원 간 혼입/축출되며 부피변화를 가져오는 후자의 메커니즘이라 할 수 있다.

다음 식은 전압 인가 시 전도성 고분자에서 일어나는 이온의 이동을 묘사한 화학식이다. 아래 식에서 P^{n+} 와 P^0 는 전도성 고분자의 산화/환원 상태, A는 혼입제로써 고분자에 배위되어 있는 음이온을, C는 외부에서 도입하는 양이온을 뜻한다. 두 가지 경우를 생각할 수 있는데, 모두 혼입제의 크기와 이동성 (mobility) 에 관계한다. 혼입제의 크기가 작고 이에 따라 이동성이 큰 경우, eqn. 1 이 우세하게 작용하여 혼입제 자체가 이동하게 되어 환원 상태에서는 수축하는 형상을 보인다. eqn. 2 의 경우는 혼입제의 크기가 크며 이동성이 작은 경우이며 이때는 산화/환원 반응 간 혼입제의 이동이 어려우므로 균형을 맞추기 위하여 외부의 양이온이 고분자 내부로 확산되어 부피가 변화하게 된다. 각각의 경우는 구동 방향이 반대로 일어나게 된다.



전도성 고분자는 저전압 구동이 가능한 구동체이며 ($< 1 \text{ V}$, $\sim 10 \text{ V}$) 구동 변위가 크며 굽힘/선형/부피 변형 등 다양한 구동이 가능하다. 또한 영 탄성율 (Young's Modulus, $0.05 \sim 100 \text{ GPa}$) 과 인장 강도 ($1 \text{ MPa} \sim 1 \text{ GPa}$) 가 우수하여 구동력 또한 우수하다. [37] 그러나 산화/환원 과정이 상대적으로 느리며, 전해질이 존재하지 않을 시에는 구동에 필요한 이온의 이동이나 양이온의 외부 공급이 부재하여 이용에 제약이 따른다. 전도성 고분자 구동체로 주로 사용되는 물질은 폴리아닐린 (polyaniline, PANi) 폴리피롤 (polypyrrole, PPy), 폴리티오펜 (polythiophene, PT) 등이 있으며 이중 폴리피롤은 우수한 전기 전도성, 열적안정성 및 공기 중 안정성을 지니며 쉬운 합성법으로 많은 응용 분야가 제시되고 있다.

2.1.1.2 공기 중 구동 가능한 전도성 고분자 제작

전도성 고분자 구동체를 공기 중에 구동하기 위해서는 전도성 고분자 내부로 이온을 이동시킬 수 있는 전해질이 필요하며, 특히 고체 고분자 전해질 (solid polymer electrolyte, SPE) 가 대상 전해질로 연구되고 있다. [23] 이를 그림으로 그려 보면 Figure 2-1 과 같은 두 전도성 고분자 사이에 고체 고분자 전해질을 결합한 삼중층 bimorph 구조로 나타나게 된다. 이러한 삼중층 샌드위치 구조에 전압을 인가하게 되면 한쪽 면의 고분자가 환원되어 수축하게 되고, 이에 따른 굽힘 변형을 가져오게 된다. 이는 직류 전압 뿐만 아니라 교류 전압 하에서도 양 쪽의 작동 가능한 전도성 고분자 층이 번갈아가며 수축하여 왕복 운동 또한 가능케 한다.

고체 고분자 전해질은 헤테로 원자 (산소, 황, 질소 등) 를 가진 고분자에 전해질 염을 가하여 해리된 염의 이온들이 내부에서

이동하게 되는 구조를 이루고 있다. 1974년 Wright 그룹에서 poly(ethylene oxide) (PEO) 와 알칼리 금속 염의 착화합체를 제조하여 고체 고분자 전해질 내 이온 전도성을 처음으로 확인하였다. [38] 이때 고분자 사슬의 분절 운동에 의하여 PEO와 알칼리 금속 염의 복합체 내의 이온이 이동이 가능하며 상온에서도 이온 전도성을 보임 ($\sigma = 10^{-7} \sim 10^{-8}$ S/cm) 을 확인하였다. Armand 그룹에서 1978년 위와 같은 고분자와 알칼리 금속 염의 고체 고분자 전해질이 리튬 전지 및 기타 전기화학적 장치에 응용이 가능할 것이라 제시된 이후 [39] 관련 분야에 대한 응용 연구가 활발히 진행되고 있다.

고체 고분자 전해질은 크게 두 종류로 분류할 수 있는데, 용매 등이 고분자와 혼합되어 겔 상태를 띤 형태의 겔 고체 고분자 전해질 (gelled SPE) 와 용매나 저분자 등이 전혀 포함되지 않고 고분자와 내부 이온만 존재하는 건조 고체 고분자 전해질 (dry SPE) 이 있다. 건조 SPE는 작은 격자 에너지를 가지는 알칼리 금속염과 금속염을 해리시킬 수 있는 극성기를 가지는 고분자로 구성되어 있다. 고분자는 산소, 질소, 황 등 전자를 줄 수 있는 원소를 포함하고 있으며, 금속 염은 이러한 헤테로 원자와 배위 결합을 이루어 고분자-금속염 착체 (polymer-metal salt complex) 를 형성한다. 이때 이온의 이동은 고분자 사슬의 분절 운동에 의하여 일어나며 주로 고분자의 무정형 (amorphous) 영역에서 일어나는 것으로 알려져 있다. 건조 SPE는 화학적으로 매우 안정하며 용매의 불필요성에 의하여 내구성이 좋으나 상대적으로 이온 전도도가 낮은 단점이 있다. ($\sigma = 10^{-5} \sim 10^{-8}$ S/cm) [40, 41] 겔 SPE는 이와는 반대로 금속염 및 가소제 역할을 하는 유기 용매와 극성기를 가지는 고분자로 이루어져 있다. 고분자는 전해질 자체의 지지체 역할을 하며 가소제는

염을 고분자 내에 해리시키고 이온을 전달시키는 역할을 담당한다. 고분자는 극성기를 갖는 poly(vinylidene fluoride) (PVDF), poly(acrylonitrile) (PAN), poly(methyl methacrylate) (PMMA) 등으로 구성되며 가소제는 작동 전압 범위 내 전기화학적 안정성이 우수하며 높은 유전상수의 저점도 용매인 propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC), dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO) 등이 있다. 겔 SPE는 용매가 수반됨에 따라 건조 SPE보다 높은 이온전도도 ($\sigma = 10^{-3} \sim 10^{-4}$ S/cm) [42]를 보이나 기계적 물성이 상대적으로 낮은 단점이 있다.

2.1.1.3 실험의 개요

공기 중 구동 가능한 전도성 고분자 구동체의 구성 요소로써 고체 고분자 전해질이 사용되기 위해서는 구동하기 위한 적절한 이온전도도와 지지체 자체를 유지시킬 수 있는 기계적 물성이 동시에 필요하다. 건조 SPE의 경우 사슬 분절운동에 의한 전도 메커니즘으로 인해 화학적 안정성 및 내구성이 담보되나 상온에서의 낮은 이온 전도도를 보여 구동체용 고체 고분자 전해질로는 적합하지 않다. 반면 겔 고체 고분자 전해질은 적절한 이온전도도를 가지나 용매 등으로 인한 낮은 물성이 적용에의 문제점으로 작용한다. 따라서 본 실험에서는 이를 보완하기 위하여 빗 모양의 망상 형태를 지니는 PEO를 가교 반응을 이용하여 합성한 후 기계적 물성을 강화하기 위해 기공 구조를 가지는 불소계 고분자 막에 채워 넣은 형태의 기공 채움 (pore-filled) 겔 고체 고분자 전해질을 제조하였다.

PEO는 위에서 언급한 바와 같이 헥테로 원자인 산소 원자를 주 사슬에 다량 보유하고 있어 양이온 및 음이온을 용매화

(solvation) 할 수 있으며 주 사슬에 있는 C-O, C-C bond의 에너지인 6.3 KJ, 12.6 KJ 에 비해 회전 에너지 자체가 매우 낮기 때문에 염을 용해하기 위한 적절한 형태의 고분자 전해질 소재로 알려져 있다. 그러나 PEO 자체의 높은 결정성 (70 ~ 85 vol%) 에 의한 이온 전도도 저하와 낮은 유연성 및 치수안정성으로 인해 고체 고분자 전해질로의 응용은 PEO의 결정성을 낮추는 방향으로 연구가 진행되어 왔다. 대표적인 방법으로 소재 자체를 개질하는 방법과 적절한 기계적 물성을 담보하기 위한 지지체를 도입하는 방법이 연구되었는데, 전자는 공중합체 (copolymerization), [43] 빗 모양 고분자 (comb-like PEO), [44] 가교화, [45] 상호 침투 형태 고분자 (interpenetrating network) 형성 [46] 등이 있으며 후자는 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-co-HFP), [47] PVDF, [48] poly(butadiene), [49] nitrile-butadiene rubber (NBR) [50] 등을 도입하여 물성을 강화한 연구가 보고되어 있다.

따라서 본 연구에서는 위 방법들 중 우수한 이온전도도를 가지는 빗 모양의 주사슬은 PMMA 이며 가지에는 PEO가 존재하는 형태의 고분자를 제조하여 이를 치수안정성 보강을 위해 다공성 PVDF 막에 채워넣는 형태의 기공채움 구조 겔 고체 고분자 전해질을 제조한 후 전도성 고분자인 PPy를 양 옆에 중합한 샌드위치 형태의 bimorph 구동체를 제조하였다. 빗 형태의 망상구조 PEO를 도입하여 높은 이온전도도와 치수안정성을 담보함과 동시에 유연한 PVDF막을 도입하여 기계적인 물성을 보완하는 실험을 진행하였고, 가교도 및 중합 반응 조절을 통해 고체 고분자 전해질의 변화에 따른 물성 변화 및 구동 성능에 미치는 영향을 확인하였다.

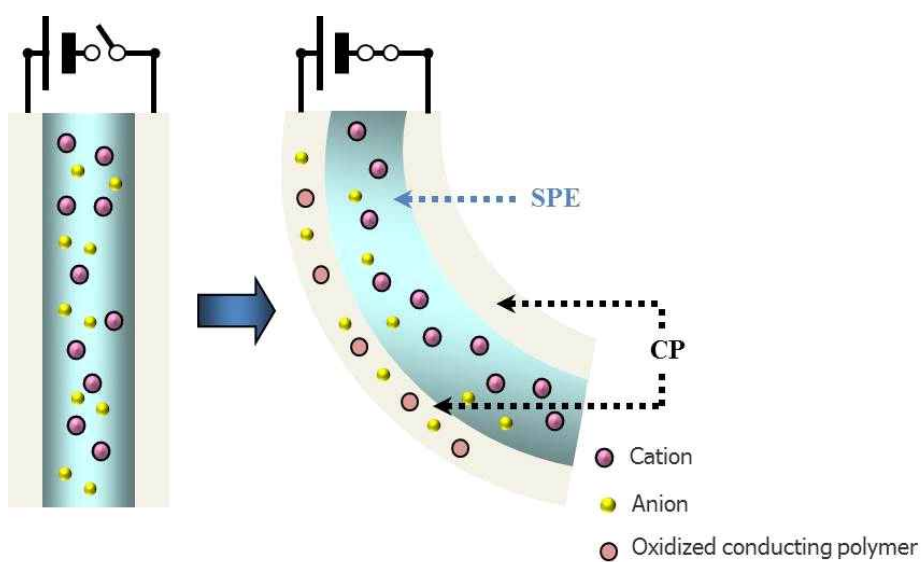


Figure 2-1. Actuation mechanism of air-operating conducting polymer actuator.

2.2 실험

2.2.1 재료

본 실험에서는 PMMA 주사슬 옆에 PEO가 가지 형태로 달린 고분자를 제조하기 위하여 한쪽 끝이 methacrylate로 형성된 methoxy poly(ethylene glycol) methacrylate (PEGM, Aldrich, Mw = 360)을 주 사슬로 활용하고 가교제로 위 주사슬용 단량체와 유사하나 한쪽 끝도 methacrylate로 형성된 poly(ethylene glycol) dimethacrylate (PEGDM, Aldrich, Mw = 875)를 선정하여, 한쪽 끝단 및 양쪽 끝단에 형성된 methacrylate의 radical polymerization으로 주사슬은 PMMA로 형성되고 가지 및 가교다리 (crosslinking bridge)로 PEO가 형성된 빗 모양의 그물형태 가교 고분자를 제조하였다. 중합은 UV를 이용한 광중합법을 이용하였으며 이를 위해 광 개시제 (photoinitiator)인 Irgacure 651®(Ciba사, 2-2 dimethoxy-1,2-diphenyl ethanone)을 사용하였다. 물성 강화를 위해 도입된 기공 구조의 다공성 막은 마이크로 필터 형태로 시판되는 PVDF 막 (Millipore사, HVHP-14250, pore size = 0.45 μm)을 사용하였다. 전도성 고분자의 3중층 형태 도입을 위해 pyrrole (Aldrich, Mw 67.09, 98%)을 산화 중합하였으며 이때 산화제는 anhydrous iron (III) oxide (FeCl_3 , Aldrich, 97%)를 사용하였다. 미 반응한 산화제 및 단량체 세척을 위해 중합 후 methanol (MeOH, Daejung, EP급)에 세척하였다. 구동체 제조 후 용매 및 혼입제 도입을 위해 propylene carbonate (PC, Aldrich, HPLC급)에 lithium perchlorate (LiClO_4 , Aldrich, > 95%)를 녹인 용액을 제조하여 함침하였다.

2.2.2 고체 고분자 전해질 제조

22.2.1 가교된 빗모양의 PEO 중합

빗모양의 PMMA 주사슬-PEO 가지 형태의 고분자 막을 제조하기 위하여 UV를 이용한 광중합 가교반응을 도입하였다. 광중합은 비활성기체의 도입 없이도 안정하게 라디칼이 생성될 수 있으며 간편하고 빠른 중합을 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. [51] 위에서 언급된 주사슬 PMMA - 가지 PEO 형태의 빗모양 망상구조 고분자를 제조하기 위하여 PEGM 과 PEGDM 을 각각 질량비 10:0에서 0:10 까지 변화시키며 가교도를 조절하였다. 가교제로 사용한 PEGDM은 기타 다른 가교제와는 달리 자체적으로도 중합이 가능하므로 이는 가교제 및 단량체로 동시에 사용하여 조절에 이용되었다. PEGM과 PEGDM의 질량비 혼합물에 총 질량의 0.5 wt% 의 광개시제 (Irgacure 651[®]) 을 첨가한 후, 30분간 sonication을 통해 섞어준다. 이 용액을 UV 조사를 위해 일정 두께의 간극 (150 μm) 을 둔 슬라이드 글라스 2장 사이에 붓고, UV lamp (UVP B-100AP, 115 V, 60 Hz, 365 nm) 에 20분간 조사하여 중합하였다. 이때 만들어진 막은 보강재로 사용된 PVDF 없이 PEO 만의 특성을 확인하기 위한 샘플로, cPEO-x 로 명칭하며, x는 사용된 가교제인 PEGDM의 비율 (0 ~ 10) 로 지칭한다.

2.2.2. 고체 고분자 전해질 제조

다공성 PVDF 막에 위에서 중합한 cPEO를 채워 넣어 최종적으로 SPE를 제조하였다. UV 조사 전, 위와 동일한 질량비 및 광개시제를 혼합한 용액을 마찬가지로 슬라이드 글라스 사이에 위치한 PVDF 막에 부은 후 광중합을 실시하였다. 이때 용액과 막은 기공도를 고려하여 8:2 의 질량비로 도입하였다. 이후 동일하게 UV 조사과정을 거쳐 SPE를 제조하였으며 최종적으로 제조된 필름을 LiClO_4/PC 1M 용액에 하루 동안 함침시켜 Li^+ 이온과 용매인 PC를 충분히 도입시킨다. 이때 샘플은 VE-x 로 명명하며, 마찬가지로 x 는 사용된 가교제인 PEGDM의 비율 (0 ~ 10) 로 지칭한다.

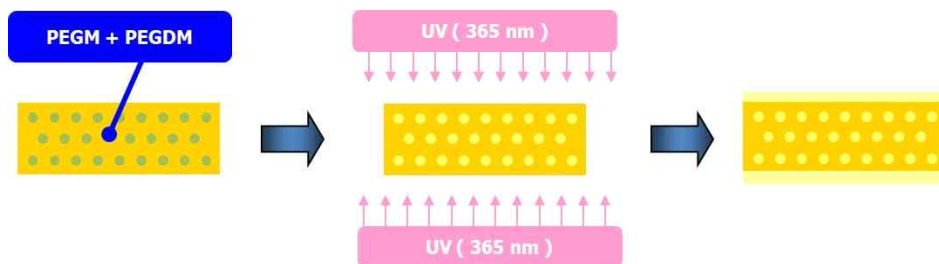


Figure 2-2. PVDF-PEO SPE fabrication scheme.

2.2.3 고체 고분자 전해질의 분석

2.2.3.1 내부 구조 분석

합성된 필름에서 각각 지지체 고분자인 PVDF와 전해질체인 cPEO가 잘 형성되어 있는지 확인하기 위하여 구조 분석을 실시하였다. 우선 반응의 종결 여부를 확인하기 위하여 적외선 분광법(FT-IR)을 이용하여 필름을 정성적으로 분석하였다. 추가적으로 반응의 종결 및 고체 고분자 전해질 필름의 상태를 확인하기 위하여 주사 전자 현미경으로 필름의 표면 및 단면을 관찰하였다. 마지막으로 미시 구조 확인을 위해 X선 회절법과 열분석을 실시하여 가교도에 따른 내부 구조 변화 및 지지체에 채워진 PEO의 구조 변화 유무 등을 확인하였다.

먼저 적외선 분광법 (Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR)을 이용하여 단량체인 PEGM과 가교체인 PEGDM의 중합 완결 여부를 확인하고, 특징적인 작용기의 분석을 통해 정성적인 분석을 실시하였다. 이때 cPEO는 충분한 분석이 가능하였지만, PVDF에 채워진 VE의 경우 기본적으로 흰 색깔을 띠는 PVDF막에 반투명한 PEO를 채워넣은 형태이기 때문에 FT-IR 분석 시 일부 구간에서 saturation이 발생하여 제대로 된 데이터를 얻을 수 없었다. 따라서 이를 극복하고 PVDF 내부에 cPEO가 잘 포함되어 있는지 확인하기 위하여 자체 제작한 연마기를 활용, 필름을 충분히 갈아 내어 적외선 광원이 saturation 없이 잘 통과할 수 있도록 처리하였다. 적외선 분광기는 Jasco 사의 Model FT-IR 200으로, 주로 $1600 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 측정하였다. 또한 필름 표면의 성분을 분석하기 위하여 ATR 모드의 FT-IR을 이용하였다.

며, ABB Bomen사의 MB-100을 이용하였으며 주로 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 의 분광범위에서 측정하였다.

다음으로, 제조한 고체 고분자 전해질의 표면 및 단면에 대한 상태 확인 및 cPEO 도입 전후 형상 변화를 관찰하기 위하여 시편에 대한 FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy) 이미지를 관찰하였다. 기기는 Jeol사의 ML-7000F를 이용하였으며, 건조된 관찰 대상 샘플을 바로 관찰용 마운트에 올려서 표면을 관찰하거나 액체질소 하에서 파단시켜 단면을 관찰하였다.

가교도의 변화에 따른 고분자 사슬의 운동 변화 관찰을 위하여 고체 고분자 전해질 내 cPEO의 유리전이온도 (T_g)의 변화를 시차 열량 주사계(differential scanning calorimeter, DSC)로 관찰하였다. TA사의 Q1000를 이용하였으며 충분히 건조시킨 시료 20mg을 이용하여 측정하였다. PEO의 유리전이온도는 상온 이하에서 관찰되기 때문에 액체 질소를 이용하여 강제 냉각 후 승온하는 방법으로 유리 전이온도를 측정하였다. $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하였다.

내부 구조의 정확한 분석을 위하여 wide angle x-ray diffraction (WAXD)를 측정하였다. Bruker사의 small angle x-ray scattering (SAXS) with general area detector diffraction system (GADDS) 기기를 이용하여 고분자의 결정 및 무정형 부분의 가교반응에서의 변화를 확인하였다. 위 기기는 기본적으로 SAXS 용이나, angle을 달리 하여 WAXD 모드로 변환 가능하므로 모드를 변환하여 관찰하였다. 이때 입사된 X 선은 결정에 따라 특정한 방향으로 회절되어 빔을 형성하고, 투과된 빔과 회절된 빔 간의 회절각 2θ 를 측정한다. 소스는 CuK α (1.5406 \AA) 소스를 이용하여 40 kV , 45 mA 조건에서 빔을 형성하였으며 회절각은 $0 \sim$

40° 범위 내에서 0.02° 간격으로 300초간 노출시켜 확인하였다.

2.2.3.2 고분자 전해질의 기계적, 전기적 물성

LLoyd 사의 LR-10K universal testing machine (UTM)을 이용하여 가교정도에 따른 cPEO의 물성 변화, PVDF 도입 후 SPE의 물성 및 cPEO와의 물성 비교 등을 실험하였다. 시편은 ASTM D638 type V의 dog bone 형태로 제조하였으며, gauge length는 25.4 mm, 5 mm/min의 crosshead speed로 당기며 물성을 측정하였다.

겔 SPE의 이온 전도는 가소제로 첨가되는 용매에 의한 이온 전도와 PEO 곁가지의 사슬 분절운동 (chain segmental motion)에 의한 이온 전도에 따라 영향을 받게 된다. 가소제에 의한 이온 전도는 고분자 전해질 내의 가소제 함입량 (swelling)이 높아질수록 전달이 원활하므로 이온 전도도가 증가하게 된다. 반면, 사슬 분절운동에 의한 이온 전도의 경우, SPE 내부의 PEO 곁가지에 배워진 이온의 움직임은 정도에 따라 영향을 받으며, 이는 PEO 사슬의 결정화 경향이 낮을수록 무정형 영역이 커지게 되어 분절운동이 활발하게 되면 향상을 가져올 수 있다. 이에 따라 이온 전도도의 측정을 통해 가교 정도에 따른 cPEO의 전기적 물성 변화와 최종적으로 제조된 SPE의 물성 변화를 확인할 수 있다.

이온 전도도의 측정을 위해서 2-probe impedance spectroscopy를 이용하였다. 우선 이온 전도도를 측정할 막을 AC impedance를 이용하여 저항 값을 얻고, 이 값을 이용하여 다음 식을 사용해 이온 전도도를 측정하였다.

$$\sigma(S/cm) = \frac{L}{R \times A}$$

σ : ionic conductivity (S/cm)
 L : thickness of membrane (cm)
 R : resistance of membrane (Ω)
 A : area of electrode (cm^2)

3 mm 반지름의 원형 백금 전극을 이용하였으며, 사용된 AC impedance는 Zhaner electric의 IM6ex이다. 측정 범위는 1 ~ 10^6 Hz 이다.

2.2.4 전도성 고분자 구동체 제조

고체 고분자 전해질과 전도성 고분자가 결합된 삼중층 형태의 막을 제조하기 위하여 산화 중합법을 이용하였다. 화학적인 산화 중합법은 전기중합법과는 달리 전도성 고분자가 고체 고분자 전해질 내부로 우선 침투한 후 중합이 되는 메커니즘으로 고분자 전해질과 전도성 고분자 간 계면이 형성, 구동 간 발생할 수 있는 전도성 고분자-고분자 전해질 간 박리현상을 막을 수 있다는 장점이 있다. [49] PEO가 PVDF에 채워진 SPE를 우선 피롤 단량체 용액에 팽윤시킨 후, 표면에 남아 있는 잔여물을 닦아서 제거한다. 이후, 피롤 단량체를 머금고 있는 SPE를 산화제인 $FeCl_3$ 와 혼입제 및 내부 이온 공급원인 $LiClO_4$ 의 혼합 용액 ($FeCl_3$ 4 M, $LiClO_4$ 0.5 M 농도)에 4분간 침윤시켜 산화 중합을 실시한다. 중합 후 제조된 전도성 고분자-SPE 3중층 막은 MeOH로 세척하여 미반응 단량체와 산화제 등을 제거한다. 이후 50 $^{\circ}C$ 에서 하루동안 진공 건조한 후, 네모서리를 절단하여 완전한 3중층 막 형태를 얻는다. 추가적인 혼입

제 및 가소제용 용매 도입을 위하여 건조된 막을 LiClO_4 1 M PC 용액에 하루 동안 충분히 침윤한 후 실험하였다. 이때 고분자 전해질의 가교도는 위 막특성 분석과 같이 변화시켰으며, 샘플명은 PVE-x로 지칭하며 x는 가교제의 비율을 지칭한다. 전도성 고분자 구동체 제조 방법에 대한 모식도를 다음 Figure 2-2 에 나타내었다.

2.2.5 전도성 고분자 구동체의 평가

2.2.5.1 구조 분석

합성된 전도성 고분자 구동체에서 전도성 고분자인 폴리피롤이 고체 고분자 전해질에 잘 도입되었는지 여부를 확인하기 위하여 구조 분석 및 표면/단면 관찰을 실시하였다. 적외선 분광법을 이용하여 폴리피롤의 존재 여부를 우선 확인하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 전도성 고분자 중합 전후 고분자 전해질의 표면 및 단면을 관찰하여 전도성 고분자의 형성을 확인하였다.

가교도를 조절한 SPE에 전도성 고분자를 중합하여 제작한 막의 표면과 단면을 SEM으로 관찰하였다. 측정법과 사용한 기기는 이전에 서술한 SEM 장비와 동일하다.

폴리피롤의 형성 여부를 확인하기 위하여 FT-IR을 이용하였다. 이때 표면에 형성된 물질이 전도성 고분자임을 확인하기 위하여 표면을 갈아내어 KBr 분말과 섞은 후, pelletizer를 이용하여 원반형 pellet을 제조한 후 FT-IR을 관찰하였다. Jasco 사의 FT-IR 200을 이용하였으며 측정 범위는 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 로 하였다.

2.2.5.2 구동 성능 분석

고분자 구동체의 구동 실험은 구동 변위 측정과 구동력 측정으로 나눌 수 있는데, 본 연구에서 사용된 전도성 고분자 구동체의 제작 목적 상 공기 중 구동이 우선시되기 때문에 구동 변위 위주로 성능을 평가하였으며, 구동력은 구동 성능을 보조하기 위한 수단으로 보조적으로 측정하였다. 구동 변위는 레이저 변위 측정장치

(laser displacement measurement system)와 외부 전압 공급장치를 이용하여 측정하였다. 레이저 변위 측정 장치는 Keyence 사의 레이저 변위 측정기를 이용하였으며, 분해능은 0.001 mm이다. 전압 인가 장치는 10 A 파워 소스가 부착된, 10 V, 0.1 ~ 20 Hz 까지 직/교류 전압이 인가 가능한 장치를 사용하였다.

SPE의 가교도에 따른 특성 변화가 구동 특성에 미치는 영향을 확인해 보고자 가교도를 달리한 구동체의 구동 성능을 평가하였다. 제조한 전도성 고분자 구동체는 길이 30 mm, 너비 10 mm로 우선 자른 후, 5 mm 지점까지 전극에 물리고 나머지 25 mm 를 자유 길이 (free length) 로 두어 측정하였다. 측정된 레이저 포인트 지점은 전압 인가 지점부터 20 mm 지점이었다. 구동체는 측정 전 까지도 1 M LiClO₄ / PC 용액에 침윤된 상태로 보관하였으며, 측정 전 꺼내어 표면을 닦은 후 상온에서 구동하였다. 3 V, 1 Hz step wave 형태의 파형과 DC 3 V 의 전압 하에서 각각 구동하였으며, 구동력은 3 V DC에서 실험하였다. 이때 전도성 고분자의 중합 조건에 따른 구동 실험을 통하여 도출된 최적화된 조건 하에서 SPE의 가교도를 변화시키면서 이에 따른 구동 성능을 확인하였다. 구동 실험의 형태 및 시편 형상을 Figure 2-3 에 나타내었다.

가교도의 변화에 따라 구동 성능을 평가하여 공기 중 구동에 최적화된 구동체를 선정한 후, 위 구동체의 공기 중 구동 안정성을 추가로 평가하였다. 3 V step wave를 가한 상태로 1.0 Hz 하에서 10000 cycle 이상 구동하여 구동안정성을 확인하였다.

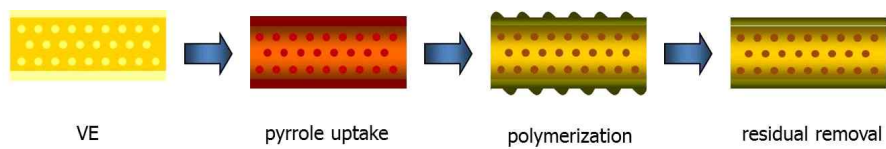


Figure 2-3. Fabrication of conducting polymer actuator from the prepared SPEs.

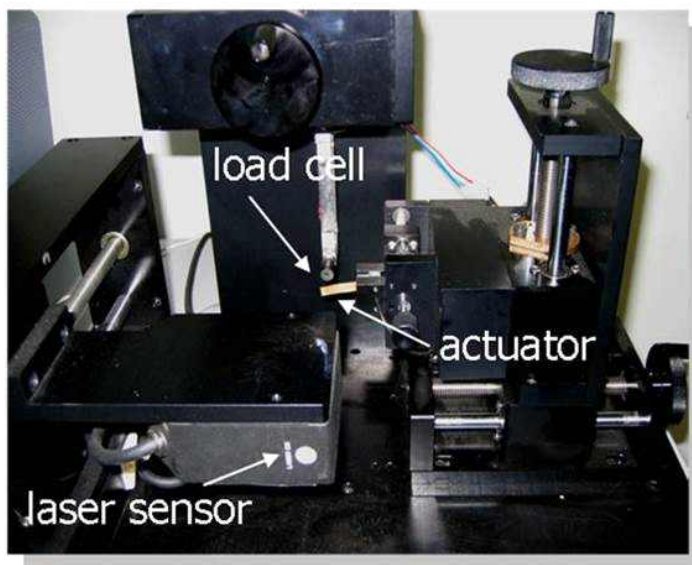
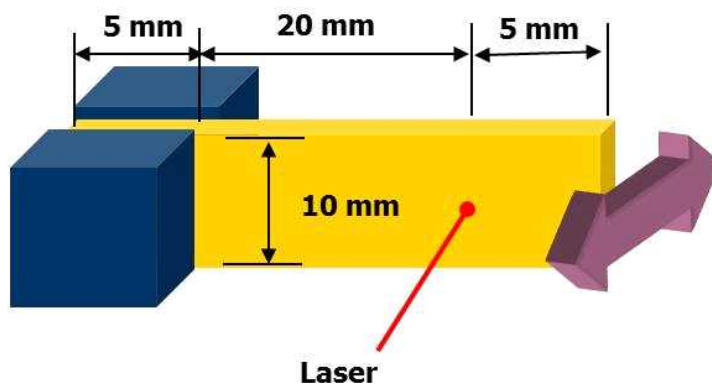


Figure 2-4. Conducting polymer specimen for actuation test and laser displacement / force measurement system.

2.3 결과 및 고찰

2.3.1 가교도 조절에 따른 고체 고분자 전해질 비교

2.3.1.1 고체 고분자 전해질의 구조 분석

다공성 PVDF 막에 빗모양의 PEO를 채워 넣은 형태의 고분자 전해질을 제조한 후, FT-IR, FE-SEM, DSC, WAXD 등을 통해서 어떠한 구조로 채워졌으며 어떠한 현상 변화가 있는지 확인하였으며, SPE의 전기적, 기계적 물성의 확인을 통해 가교도가 전도성 고분자 구동체의 구동 성능에 어떠한 영향을 미칠 수 있는지 예측하였다.

PEGM과 PEGDM의 중합 여부 확인을 위하여 FT-IR을 이용하였다. 중합 전 확인할 수 있는 methacrylate의 존재 여부와 ester기의 피크 변화를 통해 가교 여부를 확인하였다. 다음 Figure 2-4에서, 1637 cm^{-1} 에서 나타나는 C=C 결합이 중합 전 PEGM과 PEGDM에서는 강한 피크를 보이나, 중합 후에는 이 이중결합이 사라지며 피크의 크기가 점점 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 또한, 중합 후 1730 cm^{-1} 에서 볼 수 있는 C=O 결합의 피크가 왼쪽 방향으로 shifting한 것을 확인할 수 있었다.[52] 이는 VE-0에서 VE-10 까지 모두 비슷한 결과를 보이므로, 이를 통해 광중합이 성공적으로 일어났음을 확인하였다.

PVDF 막에 PEO를 삽입하기 전후 이미지 변화를 확인하고자 FE-SEM으로 표면과 단면을 확인하였다. Figure 2-6 에 보여지는 것과 같이, 표면 사진 상 중합 전의 다공성 미세구조를 가지고 있는 PVDF 막이 (Figure 2-6 a, c) PEO 삽입 후에는 하나의 매끈

한 필름 형태 (Figure 2-6 b, d)를 보이는 것을 확인하였으며 이에 따라 PVDF 막 내에 PEO가 잘 채워져 있음을 확인하였다. 단면 사진 또한 PVDF 내에 PEO가 잘 채워지면서 삼중층 형태의 구조로 나타남을 볼 수 있는데, 이는 유연성이 부족한 PVDF의 물성 상 PEO를 완벽하게 팽윤시킨 후 중합이 일어난 것이 아니라, 내부 기공을 PEO가 채운 다음 나머지가 표면에 막 형태로 형성된 것으로 보인다. ATR-IR을 이용하여 표면을 분석한 결과도 이와 같은 경향을 확인할 수 있다. (Figure 2-7) PVDF 필름을 ATR-IR로 분석한 결과, PVDF의 고유 피크인 1404, 1043, 880, 840 cm^{-1} 부근에서 강한 피크를 보인다. 반면 PEO가 채워진 SPE의 경우, PVDF에 대한 피크는 보이지 않으며 C=O의 stretching vibration 인 1730 cm^{-1} 과 ester기의 stretching vibration 인 1000 ~ 1300 cm^{-1} 의 피크가 대신 관찰되는 것을 볼 수 있었다.[53] 이를 통하여 제조된 SPE는 양 쪽 면에 PEO가 올라가 있으며 막의 중간은 PVDF 다공성 막에 PEO가 채워져 있는 구조임을 알 수 있다.

추가적인 구조 분석을 위해 WAXD 관찰을 실시하였다. PVDF는 2θ 가 18.6, 20.3°에서 두 개의 피크가 나타나며, PEO는 20°에서 넓은 하나의 피크가 나타난다. 기공 채움 형태로 제조된 SPE에서 WAXD를 관찰한 결과, 이러한 관련 피크들이 중간적인 성격을 띠며, 이에 따라 기존 PVDF 피크보다 더 넓으며 특성 피크들이 약해진 것을 볼 수 있다. (Figure 2-8) 이는 위에서 예측한 대로 견고한 PVDF 막 내부에 PEO가 잘 채워져 있어 두 물질의 피크가 혼재되어 나타난 것으로 보인다.

가교도 조절에 따른 PEO의 상거동 변화와 PVDF 막 내부에 PEO를 채웠을 때의 변화를 확인하기 위하여 DSC를 이용하여 열적 특성을 측정하였다. (Figure 2-9) cPEO와 VE를 이용하여 측

정하였으며, 이때 두 경우 모두 다 무정형 영역의 PEO에 관계하는 유리전이온도(T_g)에 대한 피크는 관찰할 수 있었으나 결정 영역에 관계하는 녹는점에 대한 피크는 보이지 않았다. PEO 자체의 형태가 주사슬은 PMMA 이며 곁사슬이 PEO인 빗모양이며, PEO 기반의 가교제로 가교된 그물 형태로 이루어져 있기 때문에 이가 주/곁사슬 간의 결정화를 방해하여 결정 형성이 되지 않은 것으로 보인다. 확인 가능했던 유리전이온도의 경우, 가교제인 PEGDM의 질량비가 증가할수록 유리전이온도 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 가교도가 높아지면 고분자 내의 공간에서 가교 다리가 차지하는 부분이 늘어나며 PEO 곁가지의 사슬 분절운동에 제약을 주는 요인으로 작용하므로 무정형 부분의 이동성을 위해서 더 큰 에너지가 필요하기 때문이다. 따라서 가교제의 질량비가 늘어날수록 PEO의 사슬 분절운동이 제약을 받아 유리전이온도가 상승하는 효과를 가져 온다. 이와는 반대로, PVDF 막 내부에 PEO가 채워진 SPE의 경우, 그렇지 않은 cPEO에 비해 T_g 가 전반적으로 감소하는 모습을 보였다. 이는 강건한 PVDF matrix 도입에 의하여 가교 반응 자체가 제약을 받으며, 이에 의하여 사슬 분절 운동 제약 효과가 줄어들어 더 원활한 분절 운동이 가능하기 때문으로 생각된다. WAXD 데이터에서 확인할 수 있듯, 제조된 SPE는 PVDF의 구조에 영향을 미치지 않으면서 PEO가 빈 공간에 채워진 형태를 가지고 있기 때문에 이에 따라 내부 고분자의 상거동 자체도 동일한 영향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이처럼 PVDF 도입에 의한 가교 반응의 제약과 가교에 따른 PEO의 사슬 분절 운동 제약이 동시에 PEO에 영향을 미쳐 유리 전이온도에 관계하는 것을 확인하였다.

위의 결과를 종합하여 볼 때, 기공 채움 구조의 SPE는 PVDF의 견고한 구조를 유지하면서 내부에 PEO가 잘 채워진 형태

임을 확인할 수 있다. 또한 PVDF 자체의 강건성으로 인하여 PVDF가 팽윤하면서 PEO가 채워진 것이 아니라, PVDF 내부를 우선적으로 PEO가 채우고 이후 양 면으로 PEO 막이 형성된, PEO-PVDF+PEO-PEO의 삼중층 형태로 막이 형성된 것을 알 수 있었다. 또한 PEGDM의 양이 증가할수록 가교도가 높아져 견고한 구조가 되는 동시에 PEO의 사슬 분절운동을 제약하는 효과도 가져올 수 있음이 확인되었으며, 이는 이후 확인할 SPE의 이온 전도도 결과와 비교하였다.

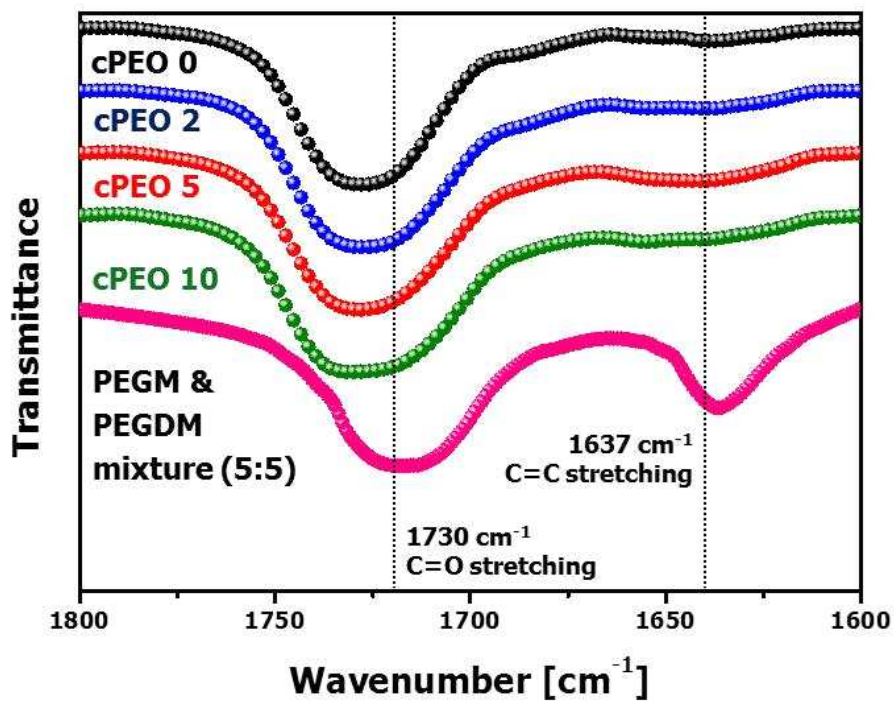


Figure 2-5. FT-IR spectra of PEGM & PEGDM mixture and photopolymerized SPEs.

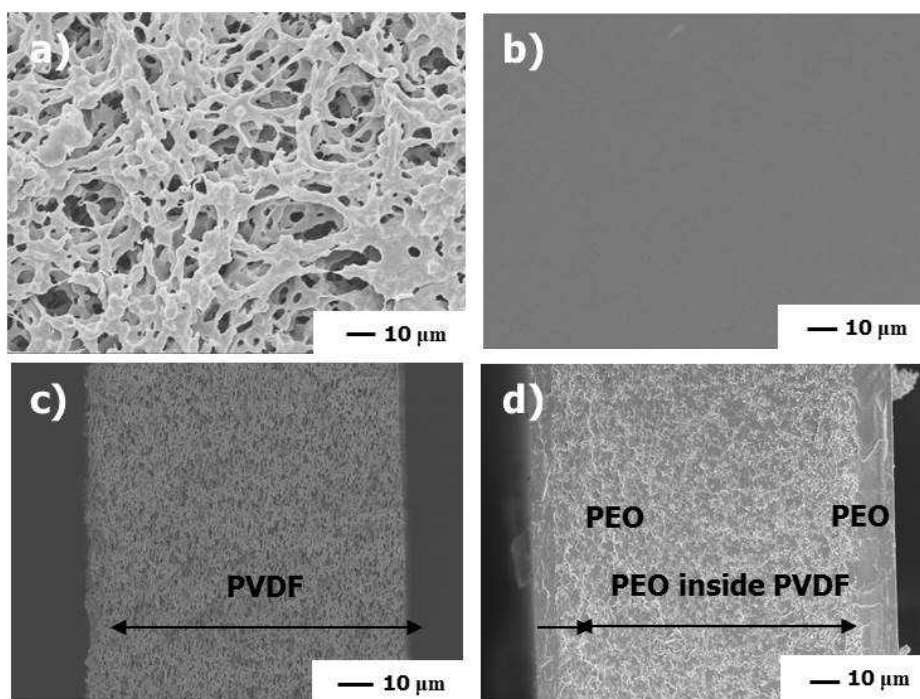


Figure 2-6. SEM images of PVDF before (a, c) and after (b, d) PEO-filling.

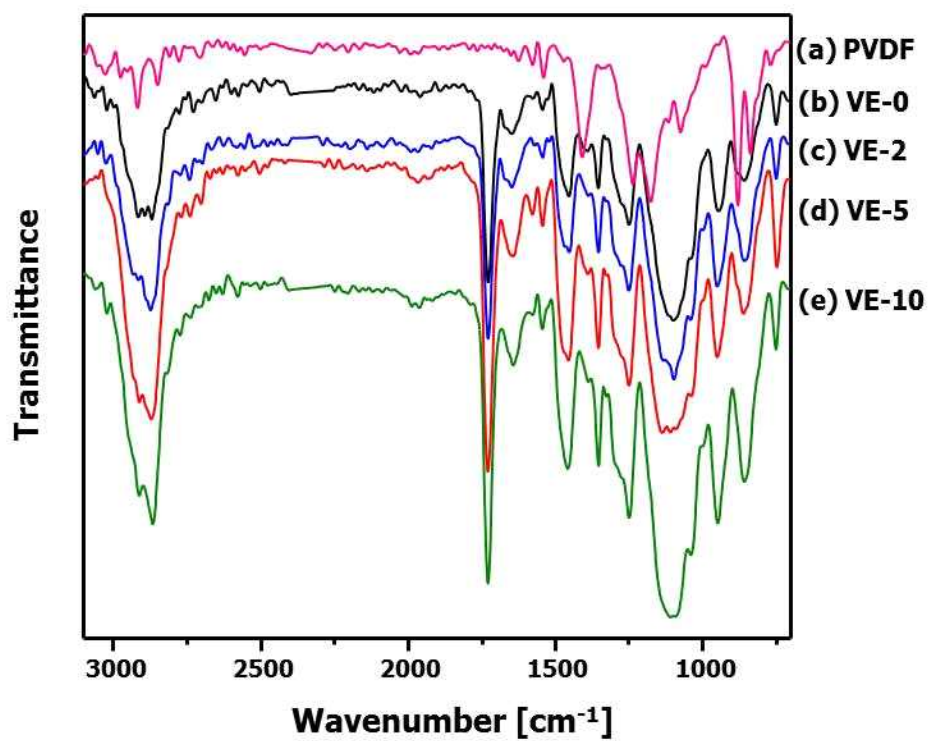


Figure 2-7. ATR-IR spectra of PVDF and SPEs.

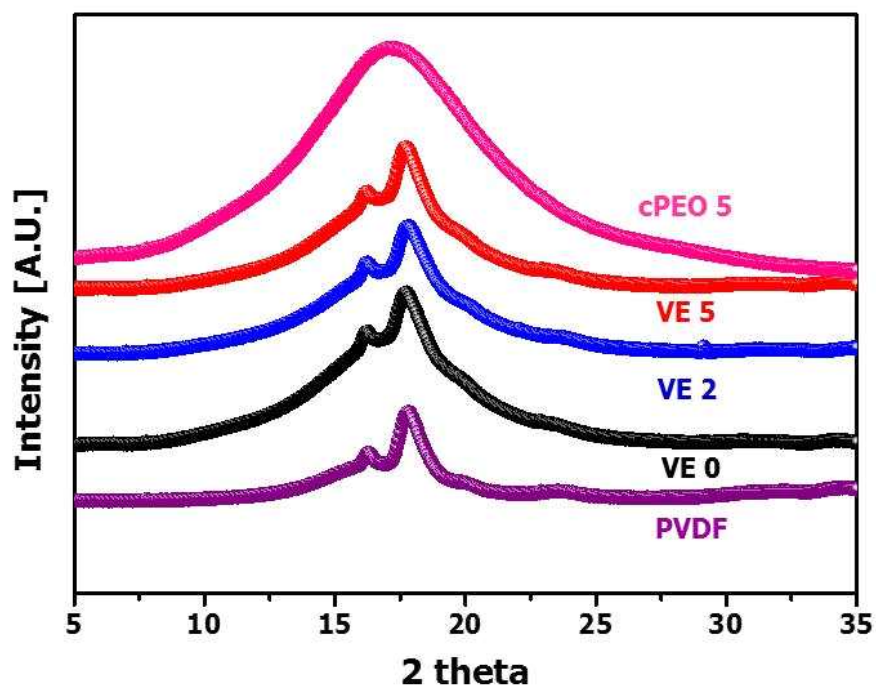


Figure 2-8. WAXD spectra of PVDF, cPEO-5, VE-0, VE-2, VE-5.

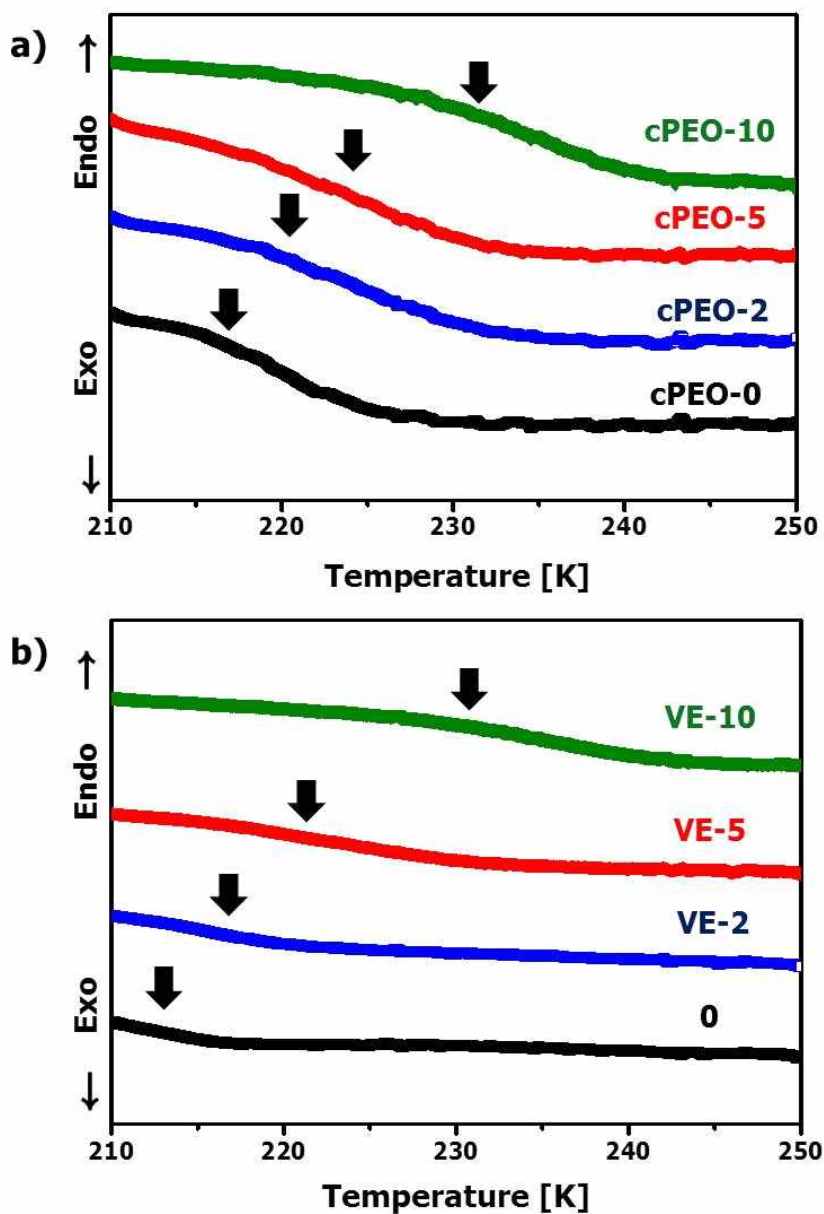


Figure 2-9. Thermal diagram of cPEO (a) and VEs (b).

2.3.1.2 고체 고분자 전해질의 기계적 물성 비교

공기 중 구동하는 구동체는 적절한 구동을 위한 물성을 필요로 한다. 너무 약할 경우, 자체 무게를 견디지 못해 휘어버리며, 구동의 기반 메커니즘이 가질 수 있는 변형력보다 큰 강성을 가지게 되면 구동에 방해가 되는 요인이 된다. 본 연구에서 제조한 고체 고분자 전해질도 위와 같은 관점에서 기계적인 물성을 측정하여 구동체의 구동에 미치는 영향을 확인해 보고자 하였다. 먼저 UTM으로 cPEO의 가교 정도에 따른 영 탄성율 (Young's Modulus)을 측정하여 가교에 의한 물성 변화를 측정하였고, VE의 영 탄성율을 측정하여 PVDF막 도입 전후 물성 변화를 비교하였다.

Figure 2-9에서, PEGDM의 도입 양이 많아질수록, 그리고 PVDF 도입 후가 도입 전보다 영 탄성율이 증가한 것을 볼 수 있다. PVDF가 지지체로 도입된 경우, 강건한 PVDF에 의하여 영 탄성율이 cPEO에 비해 한차수 이상 증가한 것으로 보이며, 특히 cPEO-0, 10, 20의 경우, 가교도의 농도가 낮아 막 형태로 얻을 수 없을 정도로 부스러지던 샘플이었으나 PVDF 도입으로 인하여 강건한 형태의 필름으로 형성되었다. 이를 통하여 PVDF 다공성 막이 SPE의 기계적 물성을 보완하는 지지체로서 기여하였음을 확인할 수 있다.

가교 정도가 높아지면서 영 탄성율도 높아지는 것으로 보이는데, 이는 PEGDM의 함량이 높아질수록 PEO의 그물 망상 구조가 더욱 더 견고해 지기 때문인 것으로 볼 수 있다. 그러나 가교제의 농도 증가에 따른 영 탄성율의 증가가 존재하나, 동일한 샘플에서는 같은 차수의 값을 보이며, 오히려 PVDF 도입에 따른 영 탄성율의 증가보다 더 적은 증가폭을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 고체

고분자 전해질의 기계적인 물성이 가교도에 따라서도 영향을 받지만, 그 증가폭 보다는 PVDF 도입으로 인한 물성 보강이 더 큰 영향을 미쳤다는 것을 의미한다. 이를 통해서 고분자 전해질의 기계적 물성은 PEO 자체에 기인한 것 보다 PVDF 도입으로 인한 향상된 정도에 더 큰 영향을 받으며, 연구의 목적 중 하나인 PVDF 도입을 통한 기계적 물성 향상이 유효함을 확인하였다.

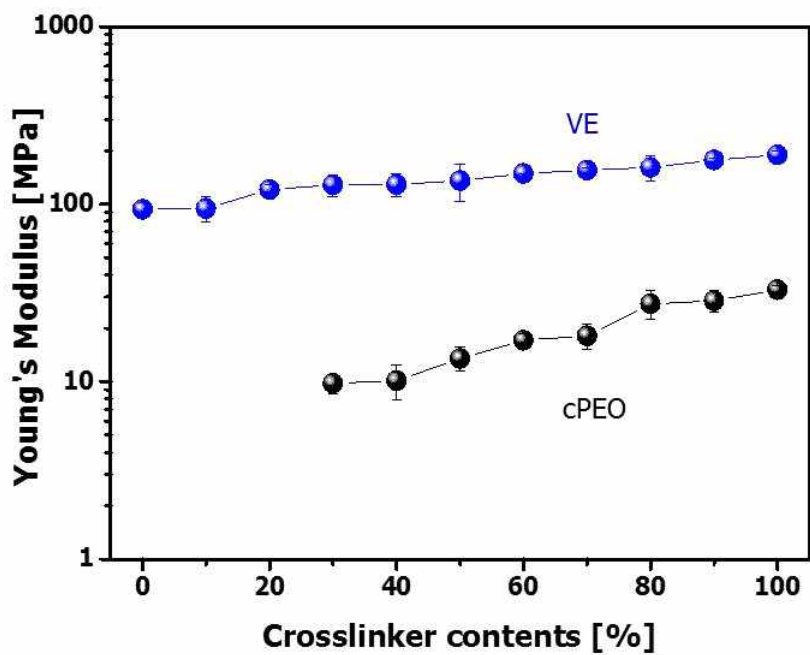


Figure 2-10. Young's modulus of cPEO and VE vs. crosslinker contents.

2.3.1.3 고체 고분자 전해질의 전기적 물성 비교

고체 고분자 전해질의 이온 이동, 즉 이온 전도도는 원활할 수록 이온의 이동이 더 빨라지며, 표면의 전도성 고분자에의 전달, 혼입/축출이 용이하기 때문에 구동에 큰 영향을 미치는 요인으로 작용한다. 이는 구동 변위의 정도 뿐만 아니라 구동 속도에도 관계하는 인자이다. 겔 SPE에서의 이온 전달 메커니즘은 PEO 사슬의 분절 운동에 의하여 전기적으로 배위되어 있는 양이온이 이동하는 것과 가소제에 용해된 이온이 이동하는 것으로 이루어져 있다. 따라서, 이 때 각각의 전달 메커니즘에서 가장 큰 요인으로 작용하는 것은 PEO 사슬분절운동과 가소제의 전체 양이 된다. 이를 확인하기 위하여 고체 고분자 전해질 (PVDF 도입 전/후) 에서의 이온 전도도를 측정하여 가교도에 따른 이온 전도도의 변화 (cPEO) 와 PVDF 도입 후 전도도의 변화 (VE)를 확인하였다. 이때 고분자 전해질은 LiClO_4 로 충분히 혼입되어 있는 상태의 막을 이용하였다.

가교제의 질량비 변화에 따른 이온 전도도의 경향성을 다음 Figure 2-11 에 나타내었다. 각각 cPEO와 VE의 이온전도도를 측정하였으며, 이때 기계적 물성 부분에서 언급한 바 있는 cPEO-0, 1은 자체적으로 약한 물성에 의해 이온 교환막의 형태로 얻어질 수 없었기 때문에 이온 전도도의 측정이 불가하였다. 제작된 고체 고분자 전해질은 상온에서 전반적으로 $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 정도의 높은 이온 전도도를 보였다. 이는 이전에 언급한 DSC의 결과에서 확인하였듯이 내부 고분자 전해질 역할을 하는 PEO가 주사슬은 PMMA이며 곁가지가 PEO인 빗 모양의 그물모양 구조이기 때문에 PEO 사슬의 결정화도를 낮추었기 때문이다. 이러한 PEO 곁가지 사슬의 존재는 이온 전달을 위한 자유 부피 (free volume) 의 증가와 사슬의 유연

성 (flexibility) 확보의 측면에서 이온 전도 메커니즘에 도움을 줄 수 있으며, 이 때문에 상대적으로 높은 이온 전도도가 얻어질 수 있었던 것으로 생각된다.

가교제의 도입 및 지지체인 다공성 PVDF 막 도입 후 이온 전도도 변화를 확인한 결과, 가교 반응이 진행될수록 총 3차수 정도의 이온 전도도 감소가 발생하였으며 PVDF 도입 후에는 대략 1차수의 이온 전도도 감소가 확인되었다.(Table 2-1.) 이는 위에서 언급한 바와 같이 고체 고분자 전해질의 전도 메커니즘인 PEO의 사슬 분절운동과 가소제인 용매의 이온 전달에 관계한다. 가교제의 질량비가 증가할수록 PEO의 사슬 분절운동의 제약이 커지며, 이에 따라 유리 전이온도가 증가하는 것을 DSC를 통해 확인한 바 있다. 이 때문에 가교도의 증가에 따라 가소제를 머금을 수 있는 내부의 빈 공간인 자유 부피 (free volume) 이 감소하게 되고, 이는 가소제에 의한 이온 전달 메커니즘 상 (-) 요인으로 작용하기 때문에 이온 전도도의 감소로 나타나게 된 것이다. 가교도의 변화에 따른 가소제 용매인 PC의 함입량 (swelling ratio)를 나타낸 Figure 2-12 에서도 이는 확인이 가능하다.

PVDF를 도입한 VE의 경우, PEO에 비해 이온 전도도가 감소하였으나 유리전이온도 또한 cPEO에 비해 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 PVDF 막의 도입에 의하여 가교 반응의 제약이 일어나 가교 반응에 의한 PEO의 사슬 분절 운동에 대한 제약 자체가 줄어들었기 때문으로 판단된다. 이처럼 VE 내의 사슬 분절 운동이 PVDF 도입 전보다 훨씬 더 원활함에도 불구하고 이온 전도도가 더 낮은 이유는 가소제에 의한 이온 전도 메커니즘이 겔 SPE에서 이온 전도 메커니즘상 PEO 의 사슬 분절 운동에 따른 이온 전도보다 이온 전도도에 더 큰 영향을 미치기 때문이다. VE의 경우, 가교에 의

한 사슬 분절 운동이 줄었음에도 불구하고 다공성 PVDF 막의 도입으로 인한 자유 부피 감소 및 이동 경로 증가 등의 이온 전도 제약으로 인해 오히려 이온 전도도는 더 낮아진 것을 알 수 있다. 이를 통하여 가교와 PVDF 도입에 의한 이온 전도도에의 영향을 확인할 수 있었으며, 각각의 요인에 따른 이온 전도도의 변화량을 통하여 가교에 의한 영향이 이온 전도에는 더 크게 작용하는 것을 알 수 있었다.

다음 Figure 2-13에서, 가교제의 질량비가 증가할수록 cPEO와 VE 간의 이온 전도도의 비율이 커지는 것을 알 수 있다. 이온 전도도를 측정할 수 없었던 cPEO-0, 10을 제외한 다른 변수에서는 모두 cPEO가 VE 보다 큰 값을 보였으며, 특히 가교제의 비율이 60을 넘는 cPEO-6, VE-6 이후로는 전도도의 비율이 10배 이상 차이 나는 것을 알 수 있다. 또한 다른 변수와는 다르게, cPEO-2와 VE-2의 이온 전도도가 오히려 가장 차이가 나지 않는 것을 알 수 있는데, 이는 가교제의 농도가 낮기 때문에 상대적으로 약한 치수 안정성을 가지고 있는 cPEO-2의 특성상 충분한 가소제 및 이온 혼입이 일어나지 못하고 따라서 원활한 이온 이동을 보일 수 없기 때문에 VE-20과 큰 차이가 나지 않은 것으로 보인다. 이는 Figure 2-11에서도 볼 수 있는데, 이온 전도도 면에서 $cPEO-2 < cPEO-3$ 인 반면, PVDF 도입 후에는 $VE-2 > VE-3$ 인 것을 보아도 알 수 있다. 이를 통하여 가교도의 증가에 따른 PEO 사슬 운동의 제약과 다공성 PVDF 막의 도입으로 인한 가소제의 이온 전달 메커니즘 방해 및 이에 의한 이온 전도도의 감소 등을 확인할 수 있었다. 이때, 치수 안정성을 유지할 수 있을 만큼의 충분한 기계적인 물성을 확보하지 못할 경우에는 가교도와 상관없이 이온 전도도에 제약을 주는 것을 알 수 있었다.

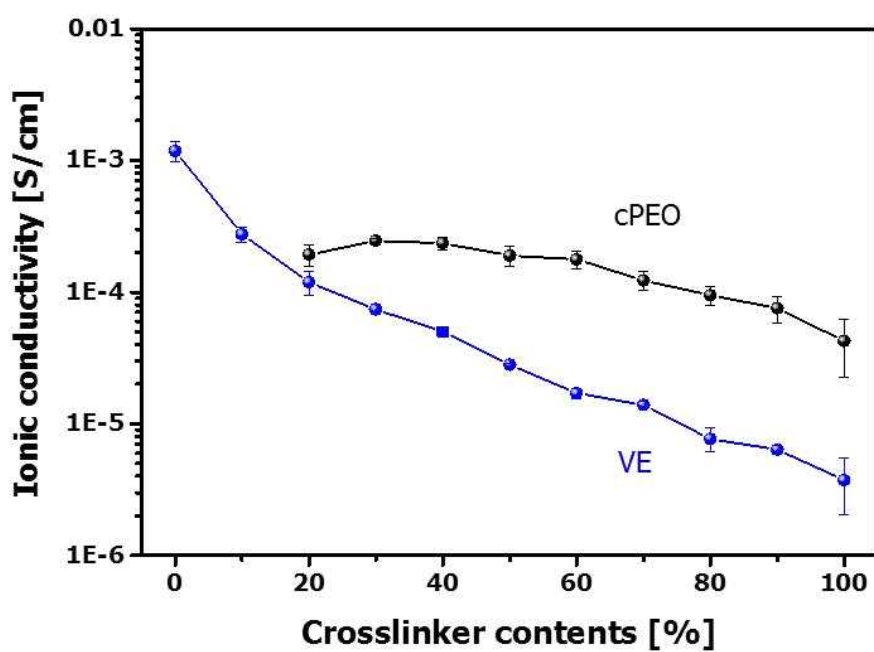


Figure 2-11. Ionic conductivity of cPEO and VE vs. crosslinker contents.

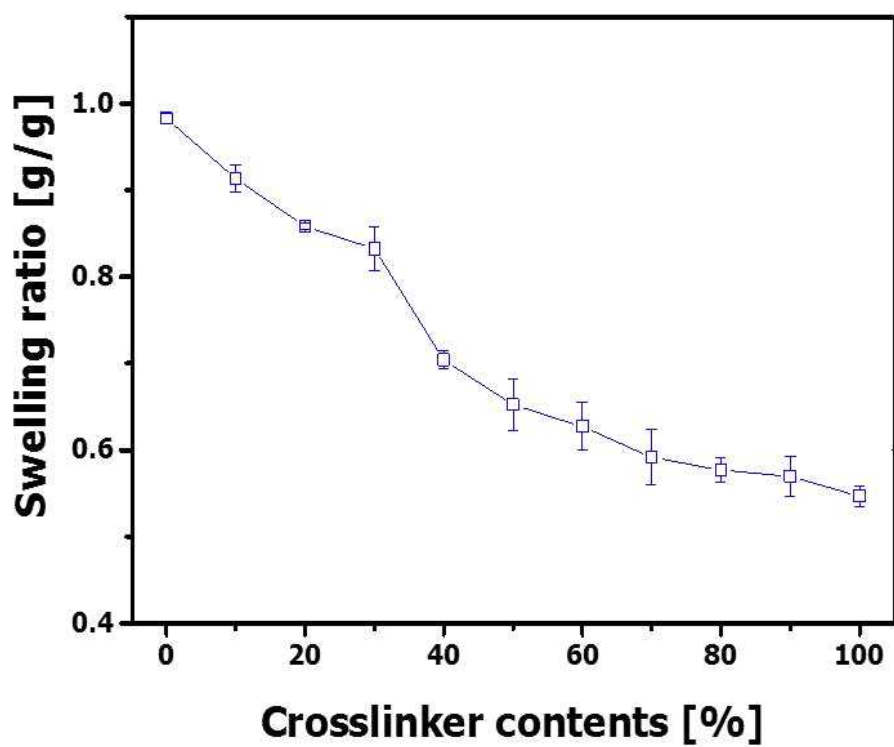


Figure 2-12. Swelling ratio of PC vs. crosslinker contents.

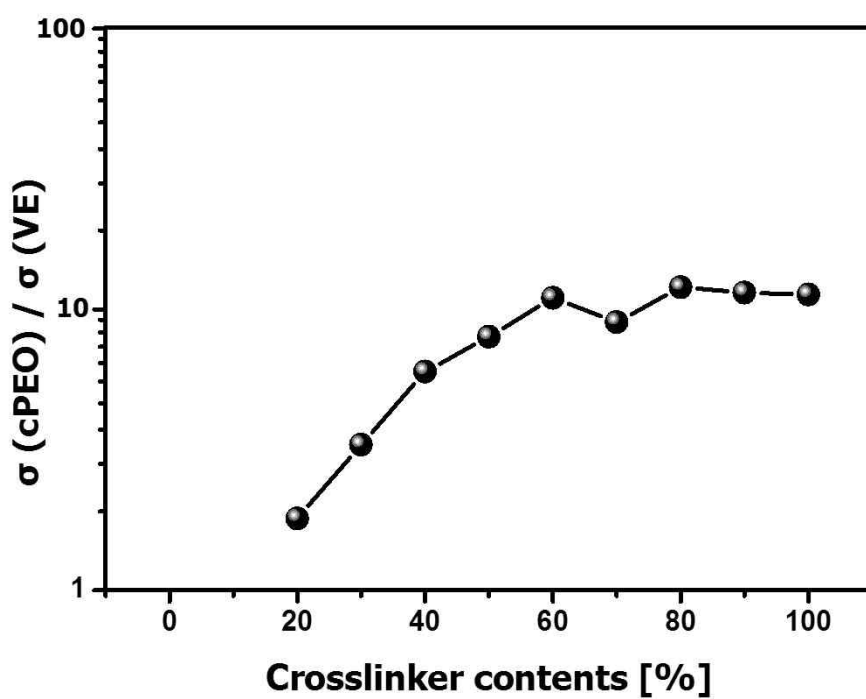


Figure 2-13. Ionic conductivity ratio of cPEO and vE.

Crosslinker content [%]	cPEO x		VE x	
	Ionic conductivity [S/cm]	Modulus [MPa]	Ionic conductivity [S/cm]	Modulus [MPa]
0	- (a)	- (b)	1.18 E-3	9.34 E+1
10	- (a)	- (b)	2.75 E-4	9.46 E+1
20	1.92 E-4	- (b)	1.19 E-4	1.21 E+2
30	2.45 E-4	9.78	7.40 E-5	1.28 E+2
40	2.36 E-4	1.01 E+1	5.00 E-5	1.29 E+2
50	1.89 E-4	1.35 E+1	2.81 E-5	1.35 E+2
60	1.77 E-4	1.71 E+1	1.71 E-5	1.49 E+2
70	1.22 E-4	1.81 E+1	1.39 E-5	1.55 E+2
80	9.47 E-5	2.74 E+1	7.68 E-6	1.61 E+2
90	7.54 E-5	2.85 E+1	7.68 E-6	1.77 E+2
100	4.24 E-5	3.30 E+1	3.74 E-6	1.89 E+2

Table 2-1. Ionic conductivity and modulus of cPEO and VE.

2.3.2 전도성 고분자 구동체의 분석

2.3.2.1 구조 분석 및 비교

제조한 SPE인 VE 위에 산화 중합으로 결합한 전도성 고분자가 어떠한 형태로 형성되어 있는지 확인하기 위하여 적외선 분광법과 전자 현미경을 이용하여 고분자 전해질과 마찬가지로 구조 분석을 실시하였다. 우선 FT-IR을 이용하여 전도성 고분자인 PPy의 형성 여부를 확인하였으며, 이를 통하여 고분자 전해질 표면의 정성 분석이 가능하였다. FE-SEM을 이용하여 중합 전후 필름의 표면 및 단면의 관찰을 통하여 제조된 필름의 형태를 확인하였다.

PPy의 중합 여부를 확인하기 위하여 FT-IR을 이용한 분석을 실시하였다. 다음 Figure 2-14에서 보이듯, $1450, 1365\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 PPy의 고리 호흡 진동 (ring breathing vibration) 에 대한 고유 피크가 나타나며 $3400 \sim 3250\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 N-H 결합과 관계된 피크가 넓게 분포함을 알 수 있었으며 [54], 이를 통하여 표면에 합성된 물질이 폴리피롤임을 확인하였다.

FE-SEM을 이용한 표면 및 단면 관찰을 통하여 PPy가 어떤 형태로 고체 고분자 전해질과 결합하였는지 확인하였다. Figure 2-15 에서 보이는 것과 같이, 중합 전의 고체 고분자 전해질 상태인 VE는 표면이 매끈한, PEO로 인해 다공성 PVDF 막이 완전히 채워지며 표면에 PEO가 올라온 삼중층 형태의 막이었으나 (Figure 2-15 a, c) PPy 중합 후에는 PPy로 인하여 구형 입자들로 뒤덮힌 것을 볼 수 있다. (figure 2-15 b, d) 단면 관찰에서도 중합 전후 차이가 발생한 것을 볼 수 있다. 중합 전에는 PVDF 막의 기공을 PEO가 우선 가득 채우고 양 면으로 PEO 층을 형성한 PEO /

PEO+PVDF / PEO 의 삼중층 형태가 나타났었으며 PPy 중합 후에는 그 위에 PPy 입자가 형성된 구조가 확인되었다. 이는 피롤 단량체의 물과의 친화도 차이에 있는데, 소수성인 (hydrophobic) 피롤 단량체는 물에 대한 용해도가 매우 낮으며, 따라서 중합 시 피롤 단량체를 머금은 VE 내부에 존재하는 피롤이 외부에서 접근하는 산화제인 FeCl_3 수용액 방향으로 확산되는 속도가 느리다. 따라서, 피롤이 FeCl_3 방향으로 이동하는 속도 보다 FeCl_3 수용액이 VE 내부로 확산되는 속도가 빠르게 되어 함침된 피롤의 손실율을 낮춤과 동시에 표면에서 내부로 점진적인 중합이 일어나게 된다. 따라서 이를 통해 전도성 고분자 구동체의 형태는 표면에 PPy를 가지는 SPE의 형태로 이루어지는 것을 확인하였다.

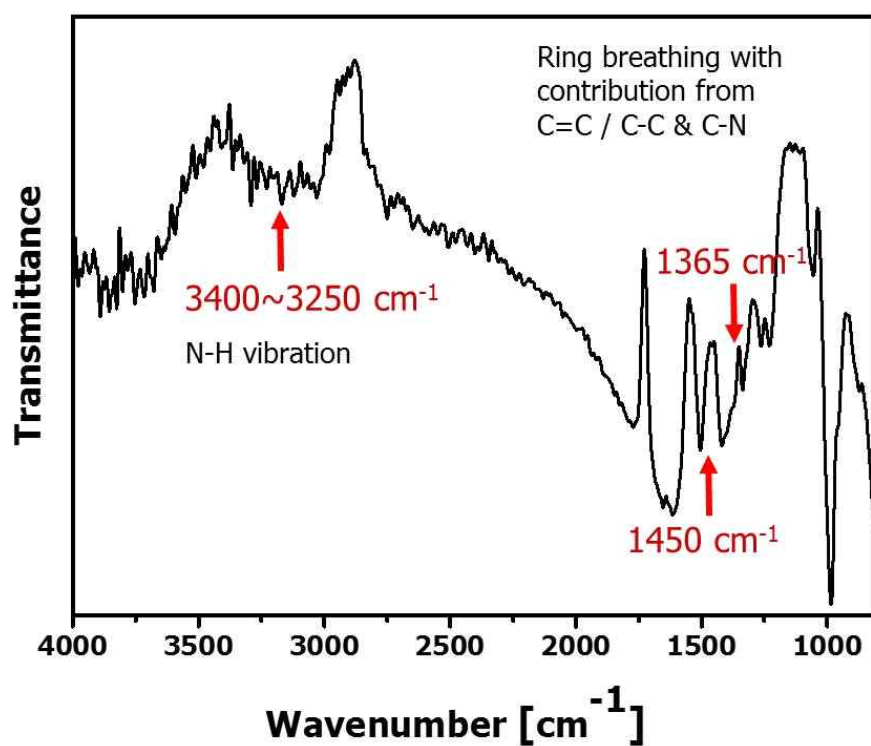


Figure 2-14. FT-IR spectra of polymerized PPy.

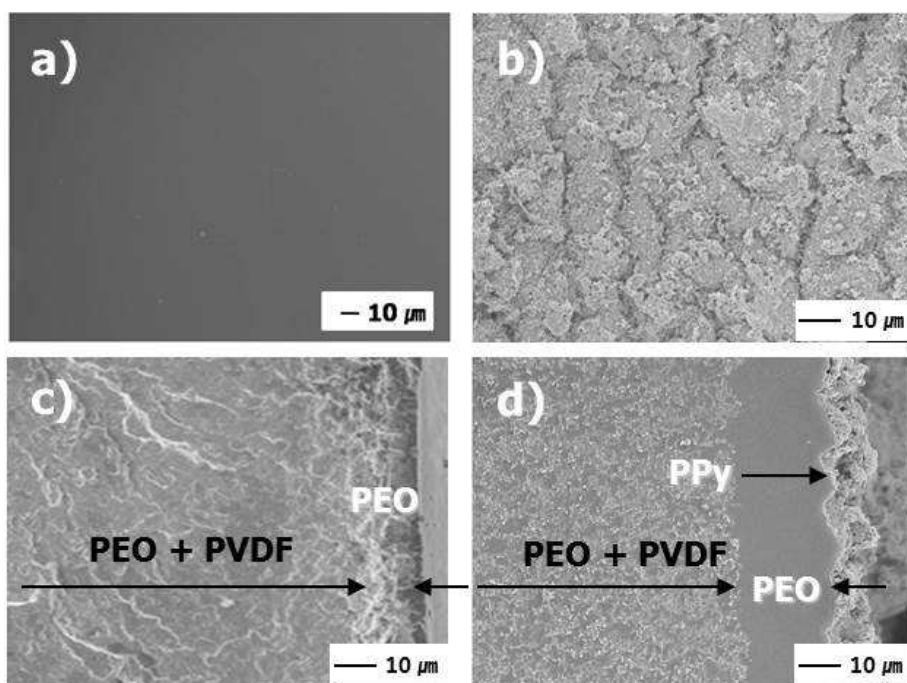


Figure 2-15. SEM images of surface and cross-section of VE-2 (a, c) and PVE-2 (b, d).

2.3.2.2 고분자 전해질의 가교도 조절에 따른 전도성 고분자

구동체의 물성 변화

가교도의 차이에 따른 고체 고분자 전해질의 변화가 구동 성능에 미치는 영향을 확인하였다. 이때 고체 고분자 전해질은 VE-0, 1, 2, 3, 4, 5를 이용하여 실험을 진행하였다. VE-6 이후로는 높은 강성 및 VE-0 ~ VE-5에 비해 상대적으로 낮은 이온 전도도 (10^{-5} S/cm)를 보이므로 이온 전달이 원활하지 않으며 구동력 보다 자체적인 강성 증가로 인한 저항의 증가로 구동체로 이용하지 않았다. 위 고체 고분자 전해질을 이용하여 구동체에 적합한 조건을 찾기 위하여 가교도의 변화에 따른 구동 성능 변화를 확인하였다.

먼저 고체 고분자 전해질의 가교도 조절에 따른 전도성 고분자의 이온 전도도를 측정함으로써 전도성 고분자 도입 및 가교도 조절에 따른 각각의 전기적인 물성의 변화를 살펴보았다. 우선 SPE에 전도성 고분자를 중합한 후 이온 전도도를 측정한 변수의 경우, 고체 고분자 전해질의 측정과 같이 가교도의 증가에 따라 이온 전도도가 감소함을 알 수 있다 (Figure 2-16). 가교도 조절에 따른 고체 고분자 전해질의 영향으로 인하여 가교에 의한 PEO의 사슬 분절운동의 제약에 따른 이온 전도도의 감소가 발생하기 때문이다. 또한 전도성 고분자 도입 전후 이온 전도도가 10배 정도 증가하는 경향을 보였는데, 이는 표면에 형성된 전도성 고분자의 영향으로 보인다. 전도성 고분자 도입 후, 도입 전보다 가소제인 PC 함유량이 증가한 것을 알 수 있는데, (Figure 2-17) 이는 고체 고분자 전해질 표면에 전도성 고분자가 막 형태가 아닌, 입자들이 엉겨 붙은 다공성 형태로 존재하기 때문이다. 이 때문에 전체 부피 대비 가소제의 부피가 증가하게 되고, 이에 따라 이온 전도도가 향상된 것으로 보

인다.

이러한 이온 전도도의 증가율은 Figure 2-16 b) 를 통하여 알 수 있다. 전반적으로 이온 전도도가 10배 이상 증가하였으나, 가교제의 질량비가 0, 10 % 인 변수의 경우는 그 증가폭이 적음을 알 수 있다. 가교제가 없는 경우와 10 %인 경우, 상대적으로 낮은 치수안정성에 기인하는 것으로 예상된다. VE-0의 경우, 중합 시 피롤 단량체 함입 및 중합 과정에서 낮은 기계적인 물성에 의하여 표면에 노출된 PEO 막이 손상되어 없어진 것을 확인할 수 있으며, 전도성 고분자가 중합되어야 할 표면이 사라지거나 전도성 고분자 중합 후에 깨져 나간 것으로 보인다. 반면, PVE-5의 경우 PEO 층이 온전히 존재하며 그 상부에 전도성 고분자 층이 형성되어 있는 것을 볼 수 있는데, VE-5가 VE-0, VE-1에 비해 높은 기계적 물성 및 치수 안정성을 가지고 있어 전도성 고분자 중합 과정을 온전히 버텼기 때문으로 보인다.(Figure 2-18) 간접적으로, VE-0의 경우 ATR-IR로 관찰한 결과 PEO의 피크인 $1750, 1300 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 가 줄어든 것을 확인할 수 있으나 VE-5는 함입 전후 크기 차이 변화가 없었다. (Figure 2-19)

위 내용을 종합하여, 표면의 다공성 전도성 고분자 층의 형성으로 인한 가소제 (PC) 의 함입량 증가로 이온 전도도가 증가하였으며, 치수안정성이 담보된, 즉 가교도가 일정 수준 이상인 고체 고분자 전해질에서는 충분히 유지되나 전도성 고분자의 중합 과정을 버틸 수 없는 변수에서는 오히려 그 효과가 미미하거나 나타나지 않았다.

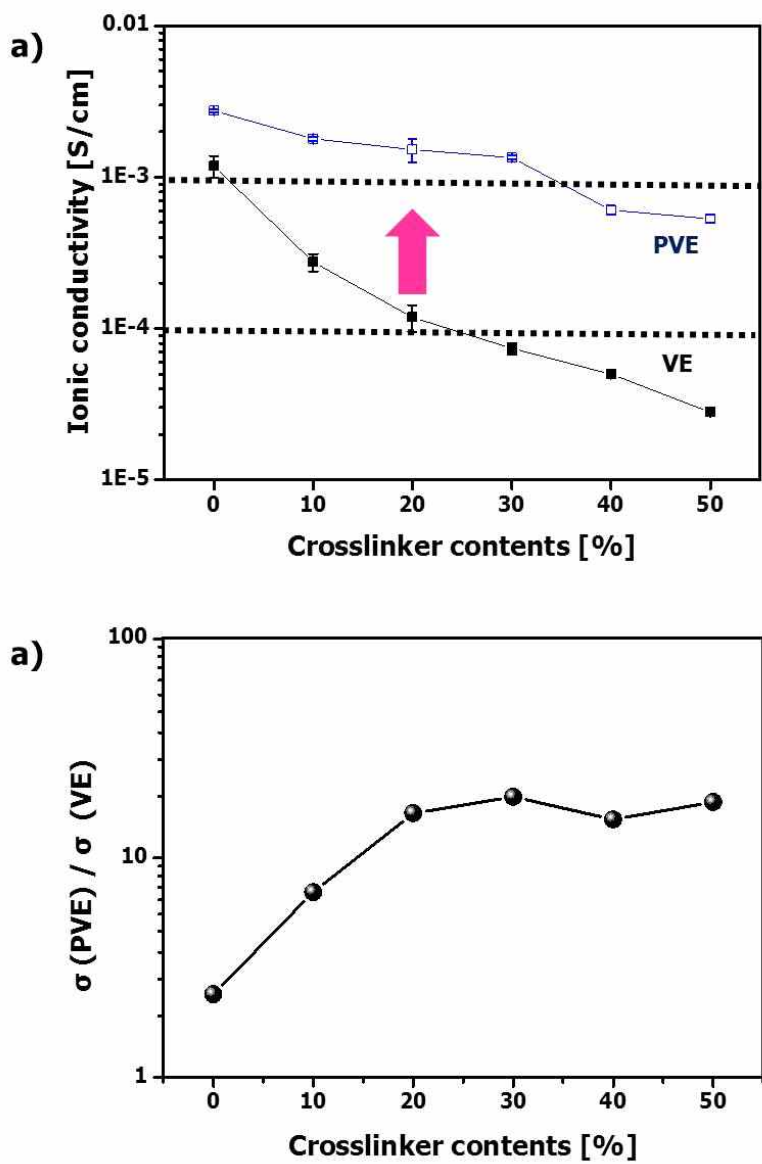


Figure 2-16. Ionic conductivity of VE & PVE (a), ionic conductivity ratio of VE & PVE (b).

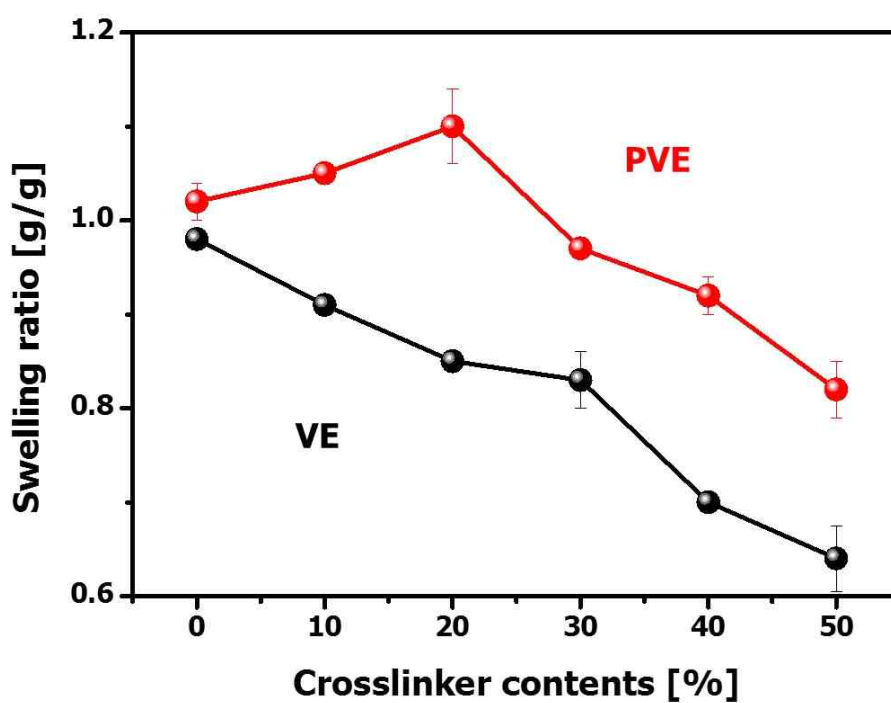


Figure 2-17. Swelling ratio of PVE and VE vs. crosslinker contents.

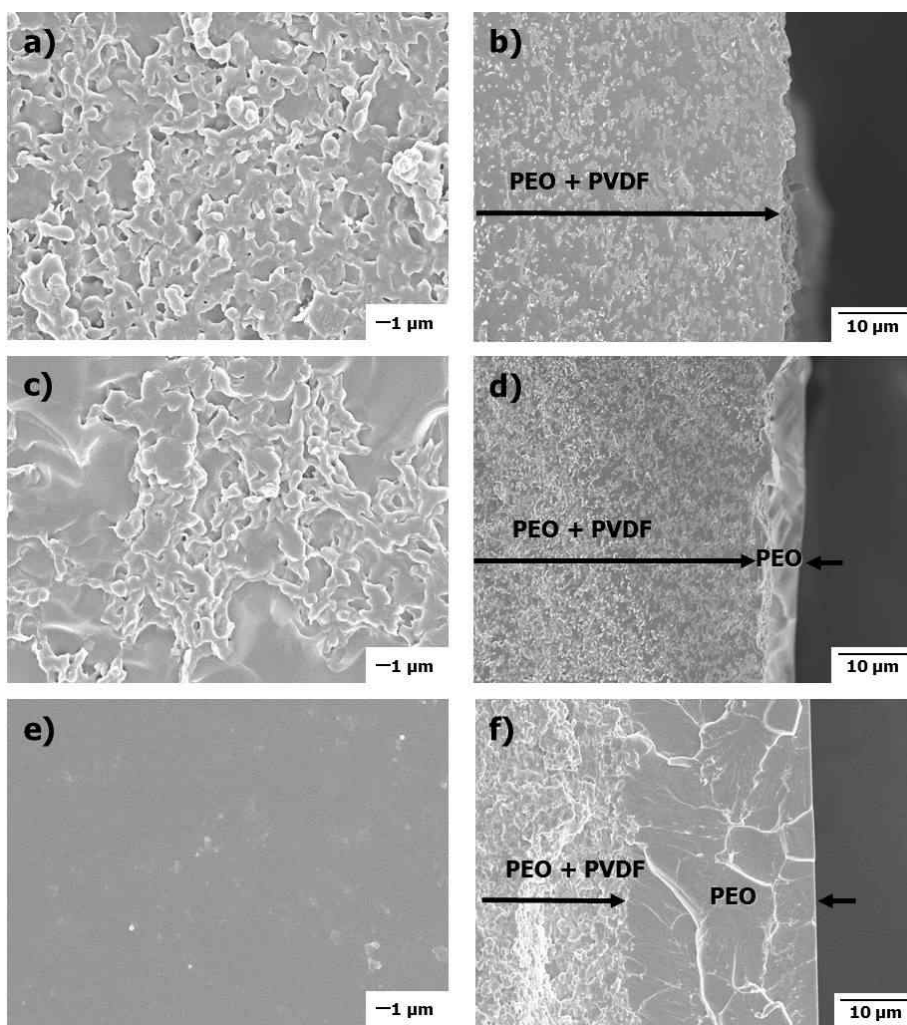


Figure 2-18. SEM images of surface and cross-section of VE-0 (a, b), VE-2 (c, d), VE-5 (e, f) after pyrrole swelling.

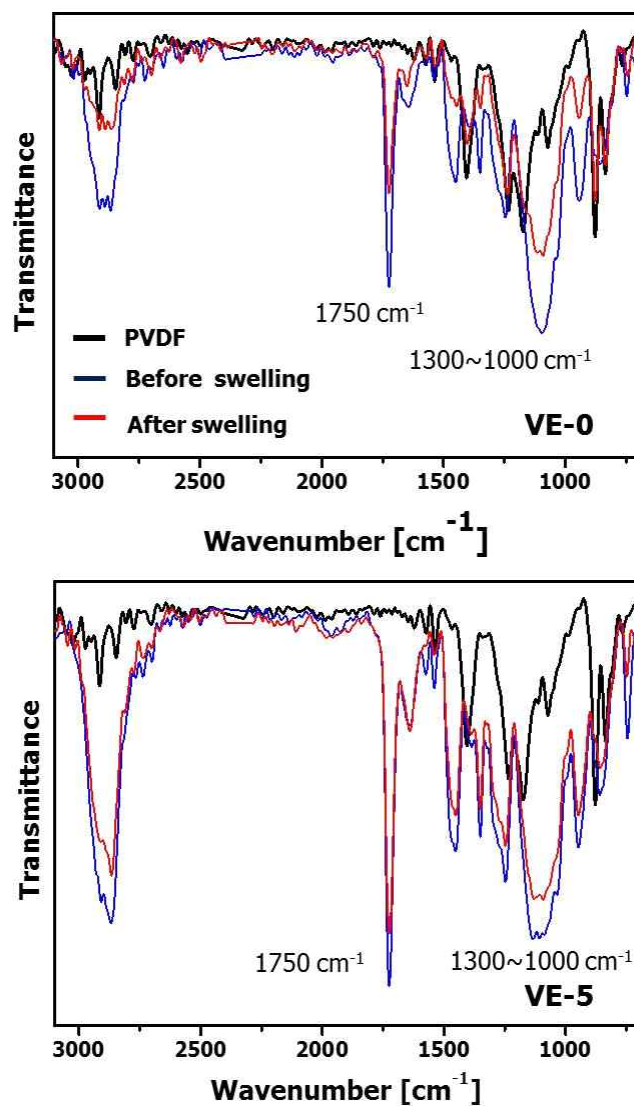


Figure 2-19. ATR-IR spectra of VE before and after pyrrole swelling (VE-0 : top, VE-5 : bottom).

2.3.2.3 고분자 전해질의 가교도 조절에 따른 구동 성능

고체 고분자 전해질의 가교도 조절에 따른 전도성 고분자 구동체의 특성 변화와 구동체의 실제 구동과의 관계를 확인하기 위하여 구동 실험을 실시하였다. 공기 중 구동은 AC, DC 전압 하에서 구동 변위 및 구동력을 확인하였다.

AC 전압 인가 하에서 고체 고분자 전해질에 따른 공기 중 구동 성능을 다음 Figure 2-20 에 나타내었다. 가교도가 0에서 50 % 까지 변화하면서 제조된 전도성 고분자 구동체에서, 가교도가 20 % 일 때 최대 구동변위가 증가하다가 30 % 부터는 다시 감소하는 것을 알 수 있으며, 이는 DC 전압 인가 하에서도 동일한 경향을 나타내었다. (Figure 2-21)

이러한 결과는 가교도에 따른 PEO의 치수안정성과 이온 전도도의 차이로 설명되어진다. 다음 Figure 2-22 은 가교도에 따른 피롤 단량체 함입 후 절단한 단면의 형상을 나타낸 것이다. 위 전도도 관련 논의에서도 언급된 바 있지만, PVE-0과 PVE-1은 가교도가 낮아 피롤 단량체의 함입 및 중합을 이길 수 없어서 표면의 PEO층이 깨지거나 떨어지는 것을 알 수 있다. 따라서 최종적으로 중합 후 형성된 PPy 층 자체가 매우 얇으며, 이 때문에 측정한 구동체 중 가장 높은 이온 전도도를 보임에도 불구하고 구동할 수 있는 인자 자체가 부족한 관계로 구동 변위가 낮은 것이다. 반면, PVE-3, 4, 5의 경우 충분히 두꺼운 PPy 층을 가지고 있으며, 이러한 요인이 구동체의 구동 변위에 도움을 주었을 것이라 예상할 수 있다. 또한 PVE-2 에 비하여 PVE-3, 4, 5의 경우 상대적으로 낮은 이온 전도도를 가지고 있으며, 특히 PVE-5 의 경우 PVE-0 보다 10배 가까이 낮은 이온 전도도를 보이기 때문에 충분히 많은 양의

전도성 고분자 층을 가지고 있음에도 불구하고 낮은 구동 변위를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

이온 전도도 측면에서 구동 변위를 자세히 관찰해 보면, 전반적인 이온 전도도의 감소에 따른 구동 변위의 감소가 관찰된다. PVE-0과 PVE-1의 경우는 높은 이온전도도를 가지고 있으나 구동 변위가 낮는데, 이는 위에서 수차례 언급한 바 있는 전도성 고분자 층의 형성 미흡으로 여겨진다. PVE-0 과 PVE-5 를 비교해 보면, PVE-5 가 PVE-0 에 비해 10 배 이상 더 낮은 이온 전도도를 보임에도 불구하고 더 큰 구동 변위를 보이는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 직류 전압에서 교류 전압 하보다 더 큰 차이를 보이는 것을 확인할 수 있다. PVE-0의 경우, 직류 전압 하에서 15 초 만에 최대 변위인 0.66 mm 를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 그러나 PVE-5의 경우, 25 초 만에 2.04 mm 의 변위를 나타냈으며 이후에도 계속 구동 변위가 증가하여 100 초 후에는 6.36 mm 의 변위를 보였다. 즉, 공기 중 구동하는 전도성 고분자를 위한 고체 고분자 전해질의 제조에서, 이온 전도도는 구동 변위에 큰 역할을 담당하고 있지만 이는 전도성 고분자가 충분히 형성되었을 때 가능한 부분이며, 오히려 전도성 고분자 층이 원활하게 형성되기 위한 충분한 기계적 물성이 먼저 담보되어야 한다는 것임을 의미한다.

간접적으로 이를 확인하기 위하여 구동력을 측정하였다. 다음 Table 2-2 에서 각각의 이온 전도도와 두께, 그리고 구동력에 대해 나타내었다. PVE-0 과 PVE-1 의 경우 표면의 PEO층의 손상 및 적은 양의 전도성 고분자 층 형성으로 인하여 상대적으로 얇은 두께를 가지며, PVE-3, 4, 5의 경우 대체적으로 비슷한 두께를 보이는 것을 확인할 수 있다. 구동력의 경우, PVE-2에서 최대 1.3 mN 을 보이며, PVE-0, 1 은 이보다 더 낮은 값을, 그리고 PVE-3, 4, 5

또한 낮은 값이지만 PVE-0 과 PVE-1 보다는 높은 값을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이 또한 전도성 고분자 층의 형성이 구동에 큰 영향을 미쳤기 때문으로 판단되며, 이는 구동 변위와 유사한 경향을 보인다.

추가적으로, 최적의 가교도를 확인하기 위하여 15와 25 wt%의 가교제 농도를 가지는 변수를 도입하여 구동 변위를 확인하였다. Figure 2-23에 그 결과를 나타내었다. 각각의 변수 모두 이전의 가교제인 PVE-1과 PVE-3에 비해 소량 증가한 구동 변위를 확인할 수 있었으나, PVE-2에 비해 낮은 값을 보였다. 또한, PVE-1.5에 비해 PVE-2.5가 높은 구동 변위를 보임을 확인하였다. 단면 FE-SEM 관찰 결과 또한 이전과 유사하게 PVE-2.5가 더 많은 전도성 고분자 층을 가지는 것을 확인할 수 있었으며 PVE-1.5의 경우, 전도성 고분자 층이 존재하나 두께 및 양에서 상대적으로 낮은 양이 관찰되었다. 따라서 최적점은 PVE-2와 PVE-1.5 사이의 지점일 것으로 예상된다.

위 결과를 종합하여 볼 때, 가교도 조절에 따라서 고체 고분자 전해질의 변화에 의한 이온 전도도의 차이 뿐만 아니라 PEO 자체의 치수 안정성 또한 구동체의 구동에 영향을 미치는 요인임을 알 수 있다. 특히, PEO 자체적으로 치수 안정성을 유지하지 못할 경우 (PVE-0, PVE-1), 이온 전도도와는 관계 없이 낮은 구동성능을 보이며, 이 때는 오히려 치수 안정성이 이온 전도도보다 더 중요한 역할을 담당하는 것으로 확인된다.

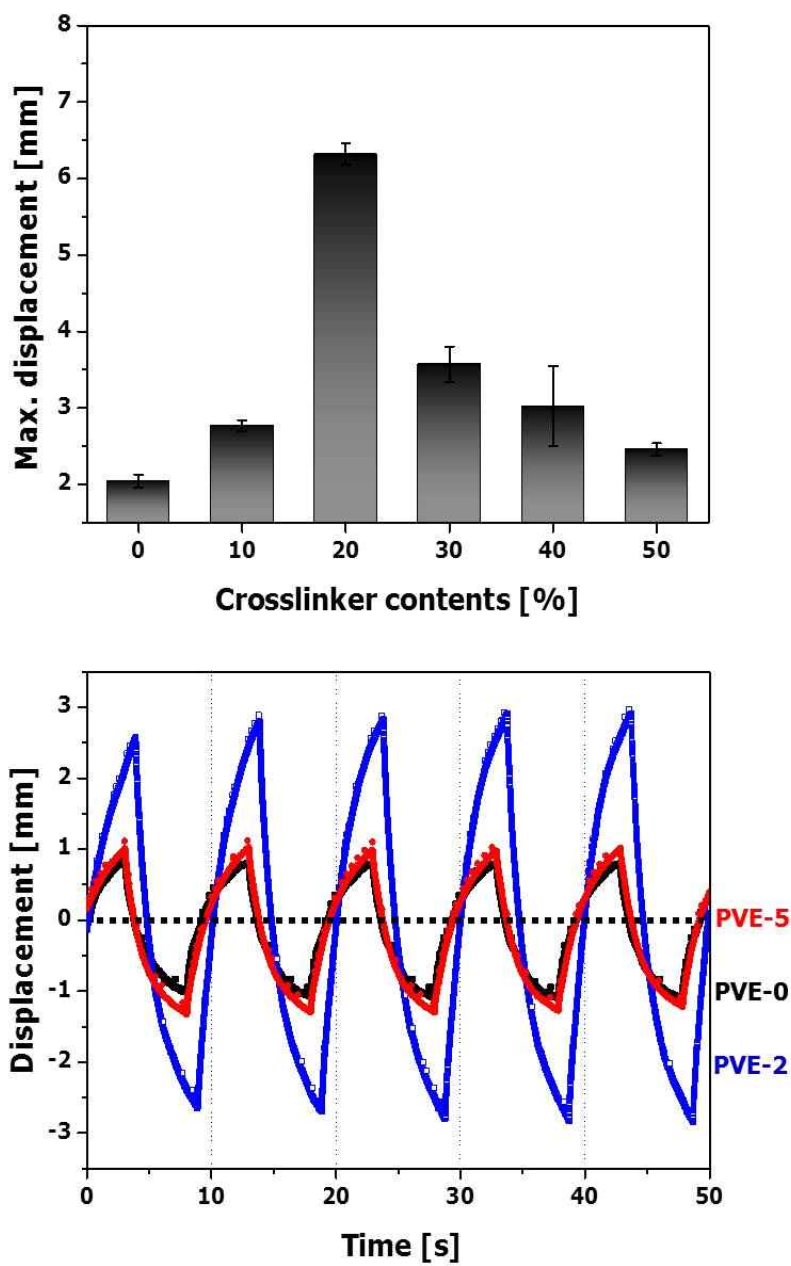


Figure 2-20. Displacement of PVE actuators in 3 V, 0.1 Hz.

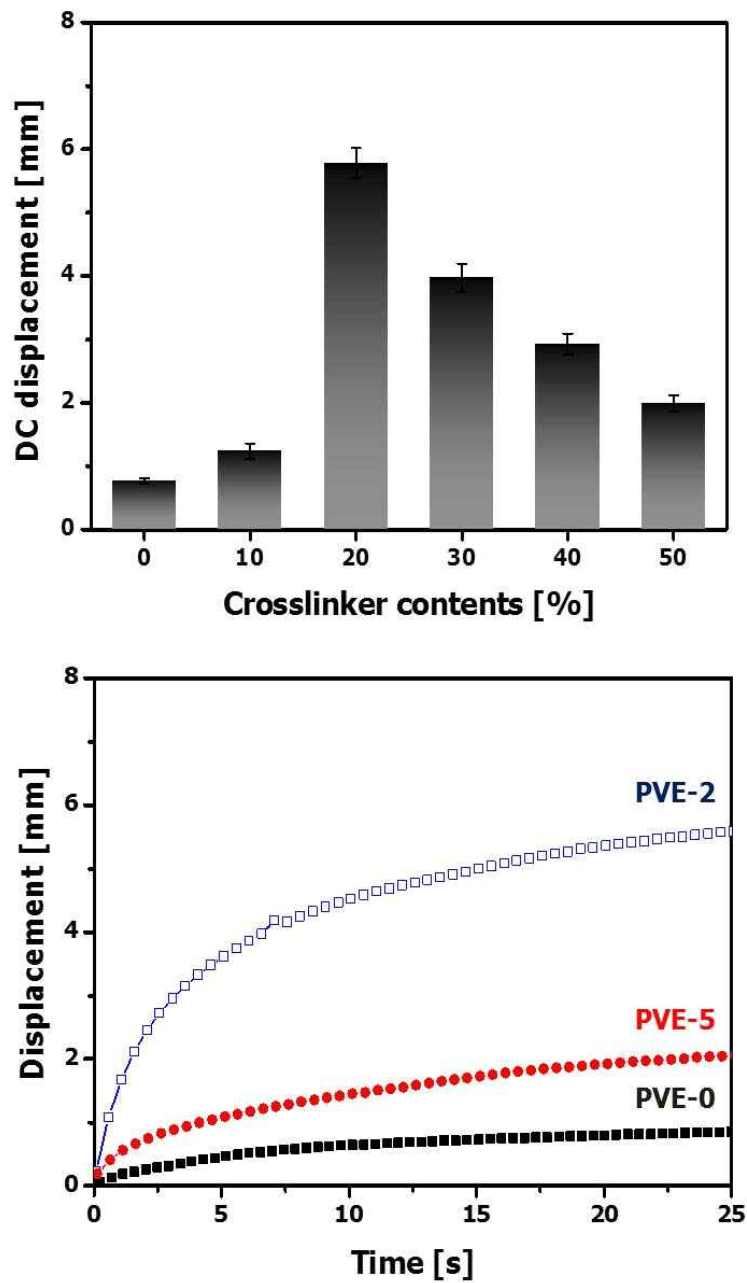


Figure 2-21. Displacement of PVE actuators in DC 3 V.

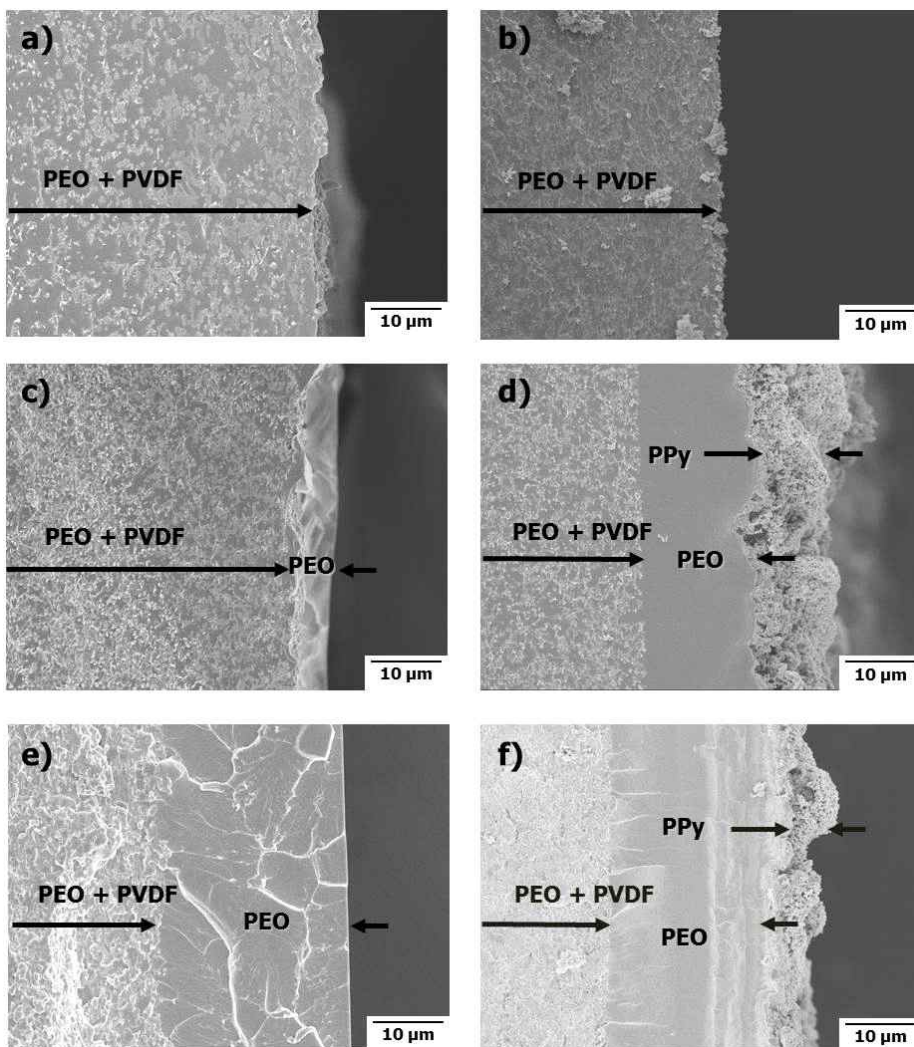


Figure 2-22. Cross-sectional SEM images of PVE-0 (a, b), PVE-2 (c, d), PVE-5 (e, f) after pyrrole swelling and PPy polymerization.

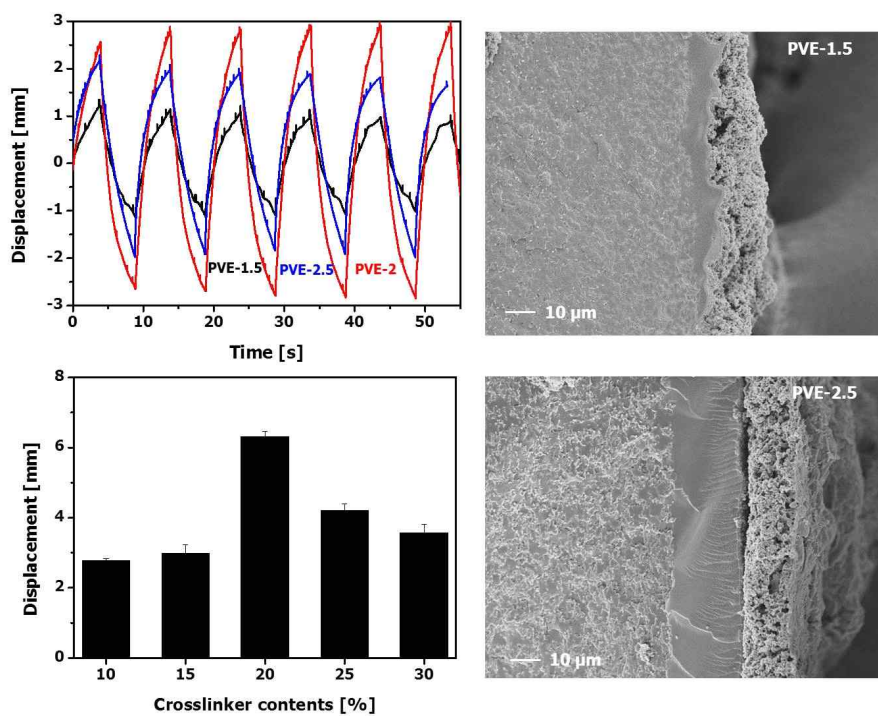


Figure 2-23. Actuation performance and cross-sectional SEM images of PVE-1.5, PVE-2, and PVE-2.5.

Actuator	Thickness (μm)	Blocked force (mN)
PVE-0	128	0.52
PVE-1	132	0.78
PVE-2	148	1.30
PVE-3	149	1.09
PVE-4	147	0.97
PVE-5	150	0.90

Table 2-2. Thickness and force generated by PVE actuators.

2.3.2.4 PPy 구동체의 구동 안정성 분석

가교도 조절에 따른 고체 고분자 전해질의 선정에서, PVE-2가 공기 중 구동체로 가장 적합한 구동 변위 및 구동력을 보임을 확인하였다. 이렇게 제조된 전도성 고분자 구동체의 공기 중 구동 안정성을 확인하여 장시간 안정하게 구동가능한지 여부를 우선 확인하였다. 구동 조건은 3 V, AC 1.0 Hz 하에서 측정하였다.

다음 Figure 2-24 에서, PVE-0의 경우는 9000 cycle에서 초기 변위보다 50 % 이상 감소한 구동 변위를 보였으며, 10000 cycle을 구동 시에는 40 % 이하로 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 반면, PVE-5의 경우, 10000 cycle 이상 구동 시에도 초기 구동 변위의 70 % 선을 유지하였으며, 상대적으로 오랜 구동 시간을 보였다. PVE-2의 경우에도 10000 cycle에서 초기 변위의 70 % 정도에서 구동 변위를 보이는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 가교도에 따른 가소제 (PC) 의 함량 및 고체 고분자 전해질 자체의 기계적 강성에 기인한다. 장시간 전압을 가해주는 공기 중 구동의 경우, 전기적 에너지로 인해 열이 지속적으로 발생하게 되며 이 과정에서 가소제의 증발이 일어나게 된다. 또한 전압의 인가로 인하여 전기 분해 또한 추가로 발생한다. 이 때문에 전체적인 PC의 함량이 지속적으로 줄게 되어 이온 전도의 감소 및 구동 성능의 저하로 이어진다. 또한 장시간의 구동은 반복적인 양쪽 전도성 고분자 전극의 부피 변화로 이어지게 되고, 이는 SPE에 손상을 가해 전도성 고분자 층의 박리 등으로 이어질 수 있다. PVE-0의 경우, 가소제 자체의 함량은 매우 높았으나 장시간의 구동으로 인한 전도성 고분자 층의 손상 등으로 인해 구동 성능이 크게 감소한 것으로 보인다. 반면에 PVE-2와 PVE-5의 경우, 가소제의 함량뿐만 아니라 기계적 물성 또한 높아

반복 구동에 의한 부피 변화를 충분히 수용할 수 있어서 구동 변위의 감소가 크지 않은 것으로 생각된다.

이를 통하여 공기 중에서 안정적으로 전도성 고분자 구동체가 구동하기 위해서는 가소제의 효과적인 함입과 반복적인 구동을 버틸 수 있는 충분한 기계적 물성이 담보되어야 하는 것을 알 수 있었다. 실험을 토대로 PVE-2가 가장 우수한 구동 성능을 보이는 것을 확인하였으며, 본 연구에서 의도한 가교 반응을 통한 기계적 물성 향상이 고체 고분자 전해질 형성에 도움이 되었음을 확인하였다.

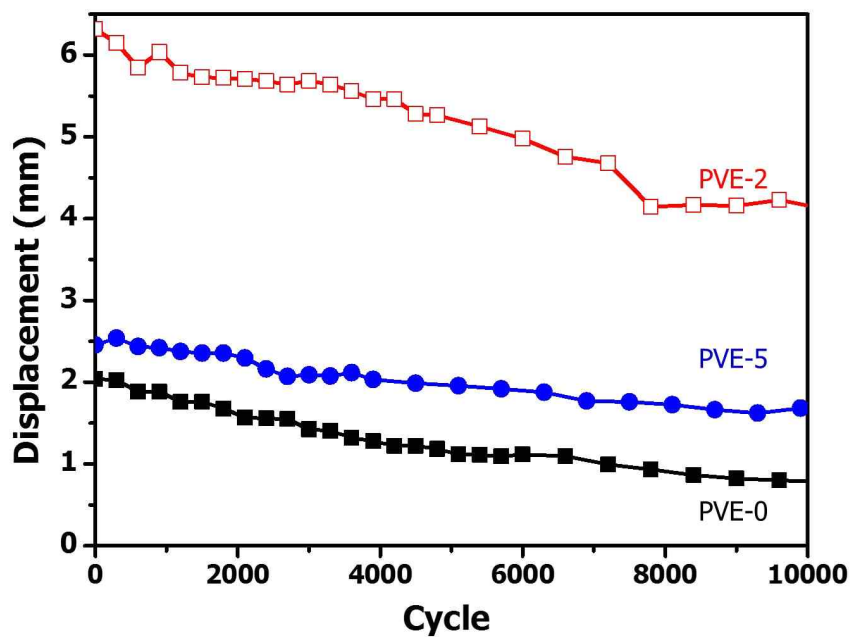


Figure 2-24. Displacement change of PVE actuators by actuation cycles.

2.4 요약

본 연구에서는 공기 중 구동 가능한 전도성 고분자 구동체를 제조하기 위하여 가교 반응을 도입하여 PEGM과 PEGDM을 빗 모양 망상 구조 형태의 가교된 고분자로 제조하여 이온 전도도를 유지하며 기계적 물성을 확보하였다. 또한 추가적으로 강성을 확보하기 위하여 다공성의 PVDF 막을 도입하여 기공 채움 형태의 고체 고분자 전해질을 제조, 적절한 기계적 물성을 확보하였다.

광중합을 통해 제조된 고체 고분자 전해질을 FT-IR, SEM, DSC, WAXD 등으로 확인한 결과, 기공 채움 형태로 제조된 고체 고분자 전해질은 내부 기공 채움 형태는 완전히 유지한 채로 표면에 PEO 층이 노출된 삼중층 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 강건한 물성의 PVDF는 PEGM/PEGDM 혼합물을 잘 팽윤하지 않아 우선 내부 기공에 먼저 채워진 후, 나머지는 필름의 표면에 층 형태로 형성되었다. 가교제의 질량비가 증가할수록 견고한 물성이 확보되어 PEO 층이 두껍게 형성되었으며, 이는 오히려 이온 전도도 측면에서는 PEO의 사슬 분절운동을 방해하여 제약하는 면을 보였다.

제조한 고체 고분자 전해질의 영 탄성율과 이온 전도도 측정을 통하여 SPE의 전기적 물성과 기계적 물성을 확인하였다. 제조된 고체 고분자 전해질은 10^2 Mpa 이상의 영 탄성율과 최대 10^{-3} S/cm 의 이온 전도도를 보임을 확인하였다. 또한 고체 고분자 전해질의 기계적 물성은 가교도의 변화에 따라서 변화하나, 가장 큰 영향을 미친 요인은 PVDF 막의 도입으로 이에 의한 영 탄성율 증가가 가장 크게 나타났다. 가교도의 증가로 인한 PEO의 사슬 분절운동의 제약과 PVDF 도입에 의한 내부 구조의 복잡성 향상으로 인한

가소제를 통한 이온 전달 메커니즘의 제약으로 인하여 이온 전도도는 감소하였으며, 가교도의 증가에 의한 영향이 더 큰 것을 확인하였다. 그러나 이는 치수 안정성이 담보되었을 경우로, 적절한 기계적 물성이 보완되지 않은 경우는 가교도와 상관없이 기계적인 물성이 이온 전도도에 제약을 준다는 사실을 확인하였다.

제조된 고체 고분자 전해질에 산화 중합으로 전도성 고분자인 PPy 층을 형성하여 구동체를 제조하였다. 그 결과로 SPE 표면에 층 형태로 PPy 입자들이 다공성 형태로 형성된 고분자 구동체막을 얻었다. 이러한 다공성 구조는 가소제의 혼입량 증가와 이로 인한 이온 전도도의 증가를 가져왔으며, 그 효과 또한 치수 안정성을 유지할 수 있는 적절한 기계적 물성에 영향을 받는다는 것을 확인하였다.

구동 실험을 통하여 가교도가 조절된 고체 고분자 전해질의 물성 변화가 구동 성능에 미치는 영향을 확인하였다. 실험 결과, 가교도에 의한 PEO의 이온 전도도의 변화 및 치수 안정성의 변화가 구동체의 구동 성능에 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다. 전반적으로 이온 전도도에 의하여 구동 성능이 의존하는 경향을 보이나, 중합 과정에서 PEO 자체의 치수 안정성을 유지하지 못하는 기계적인 물성을 가진 고체 고분자 전해질에서는 오히려 치수 안정성이 이온 전도도보다 우세하게 작용하는 것을 볼 수 있었다. 공기 중 안정적인 구동을 위해서는 가소제의 고체 고분자 전해질 내 효과적인 함입과 지속적인 구동으로 인한 부피 변화를 견딜 수 있는 적절한 기계적 물성이 필요한 것을 확인하였으며, 이를 바탕으로 PVE-2가 공기 중에서 가장 큰 구동 변위와 구동력, 그리고 구동 안정성을 가짐을 확인하였다.

본 연구를 통하여 가교도를 조절한 고체 고분자 전해질을

광중합으로 간단하게 제조하였으며, 가교도의 변화와 PVDF 막의 도입으로 고체 고분자 전해질의 물성을 쉽게 조절할 수 있었다. 이때 전해질 자체의 기계적 물성이 전도성 고분자 구동체에 큰 역할을 담당함을 확인하였으며, 충분한 기계적인 물성이 담보된 상태에서 우수한 이온 전도도를 가지는 전도성 고분자 구동체를 제조하여 공기 중 안정적인 구동을 보임을 확인하였다.

III. 개질 poly(ether ether ketone) (PEEK)를 이용한 이온성 고분자-금속 복합체 (IPMC) 구동체의 제조

3.1 서론

3.1.1 연구 배경

3.1.1.1 이온성 고분자-금속 복합체 (IPMC)

전기활성고분자(EAP)는 외부 자극, 특히 전기적인 자극에 반응하여 부피의 변화가 생겨 변형을 일으키는 소재이다. EAP는 맥스웰 힘 등에 의해 구동되는 전기적 EAP와, 이온의 이동에 의해 구동하게 되는 이온성 EAP로 나눌 수 있는데, 이온성 EAP는 낮은 전압에서 큰 변형이 가능한 장점이 있으나 구동력이 낮은 한계가 있다. 대표적인 이온성 EAP로는 이온성 고분자 겔 (ionic polymer gel), 전도성 고분자 (conducting polymer), 탄소 나노튜브 (carbon nanotube), 그래핀 (graphene), 이온성 고분자-금속 복합체 (ionic polymer-metal composite, IPMC) 등이 있다. [1]

이 중 이온성 고분자-금속 복합체, 즉 IPMC는 이온 교환막과 양쪽 면에 증착된 전극의 삼중층 형태로 구성되어 있다. (Figure 3-1) 내부 이온교환막의 수화된 짝이온 (음이온 교환막의 경우 음이온, 양이온 교환막의 경우 양이온)이 전기적 중성을 이루고 있는 형태이며, 전압 인가 시 한쪽 방향으로 수화된 이온이 이동하여 양면의 부피 변화로 인하여 구동하는 원리를 가지고 있으며, 저전압에서 큰 굽힘 변형을 일으킬 수 있어 로봇 물고기, 인공 근육, 그리퍼, 인공 심장 등에 사용 가능할 것으로 예상되는 구동체 소재로 소개

되었다. [55, 56] 그러나 내부 이온 교환막의 기계적 물성의 한계에 기인한 낮은 구동력이 실제 사용에서 극복해야 할 가장 큰 문제 중 하나로 대두되고 있다.

3.1.1.2 이온 교환막

IPMC의 구성 상, 이온 교환막은 내부 이온 이동을 결정하는 요인으로 양이온 및 음이온을 선택적으로 분리할 수 있는 막을 의미한다. 이때 IPMC에 주로 사용되는 이온 교환막은 양이온 교환막으로, 내부의 술폰기나 카르보닐기 등 음이온기가 고분자 주사슬에 겹사슬 형태로 화학적으로 결합되어 있는 구조이다. 양이온 교환막으로 제조된 IPMC는 전극 양 쪽에 전압 인가 시 내부의 음이온과 전기적 중성을 띄는 수화된 양이온이 음극 방향으로 이동하게 되며 이에 따른 전극 간 부피의 비대칭적 변화에 따라 IPMC의 음극 방향으로 굽힘 변형을 하게 된다. (Figure 3-1) [57] 양이온 교환막과 더불어 음이온 교환막, 즉 고정된 양이온기와 이동 가능한 음이온기로 이루어진 이온교환막 또한 IPMC의 이온 교환막으로 응용하기 위한 연구가 진행되고 있다.

대표적인 양이온 교환막으로 Dupont사의 Nafion이 있다. Nafion은 과불소에테르 단량체에 술폰기가 말단으로 결합되어 있는 형태를 라디칼 중합법을 이용하여 공중합한 후 제조하며, 최종적인 고분자의 형태는 poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) 의 주사슬에 과불소에테르가 곁가지로 달려 있고 그 말단에 술폰기가 가지형태로 배열된 형태이다. 이와 유사한 Aquivion은 Solvay Plastics 사의 제품으로, Nafion과 흡사한 구조를 가지고 있으나 곁가지가 Nafion보다 짧은 형태의 구조를 가지고 있다. (Figure 3-2) [58] Nafion과

Aquivion은 PTFE 주사슬을 가지고 있는 형태에 기인한 화학적 안정성과 주사슬/결가지 간의 상분리가 잘 이루어진 형태에 기인한 높은 이온 전도도 등의 장점이 있지만 상대적으로 비싼 가격과 구동 시간 경과 시 이온의 재배치로 인한 역급힘 (back relaxation) 등과 같은 단점이 존재한다. 또한 이미 상용화되어 있는 형태의 이온교환막 (압출 과정을 거친, 재가공이 어려운 필름 형태의 제품) 이기 때문에 기계적 물성이 고정되어 있어 IPMC의 단점 중 하나인 구동력을 향상시키기 위한 연구에는 적합하지 않다. 이를 극복하기 위하여 Nafion을 대체하기 위한 이온 교환막에 대한 연구 또한 활발히 연구되고 있다. [59]

탄화수소계 이온교환막으로는 polyimide 계, poly(arylene sulfone) 계, poly(ether sulfone) 계, poly(phenylene oxide) 계 등 강건한 방향족 주사슬을 가진, 음이온 기의 도입이 간편하며 화학적 안정성 및 기계적 물성이 우수한 엔지니어링 플라스틱 계통의 고분자가 주로 연구되고 있으며, 습도의 저하에 따른 급격한 이온 전도도의 감소 및 술폰화 이후 높은 함수율로 인한 치수안정성의 보완 등에 대한 연구가 진행 중이다. [60]

3.1.1.3 sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)

최근 Nafion을 대체할 수 있는 이온교환막 중 하나로 연구되고 있는 sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) 는 화학적 안정성 및 열적 안정성이 우수하며 높은 기계적 물성과 저렴한 가격을 가지는 장점이 있다. SPEEK는 소수성 방향족 주쇄와 친수성의 술폰기 말단이 형성된 구조로 이루어져 있다. PEEK 반복기에는 세 개의 phenyl 기가 형성되어 있는데, 이 중 두 개의 phenyl 기는

electron withdrawing group인 카르보닐기와 인접하여 있어 술폰화 반응이 일어나기 어려우므로 술폰화 반응은 하나의 고정된 phenyl 기에 선택적으로 일어나게 된다.(Figure 3-3) [61]

SPEEK의 술폰화 반응 시, 술폰화 정도 (degree of sulfonation, DS)를 높이면 내부 이온기의 절대적/상대적 양의 증가로 인하여 함수율이 높아지게 되며 이에 따른 이온 전도도 또한 상승하게 되나 너무 높은 DS를 형성하게 될 경우 다음 Figure 3-4 에서 보이듯 수분 팽창으로 인한 자체적인 치수안정성이 무너져 젤 형태로 풀어지게 되는 문제가 있다.[62] 이러한 문제를 해결하는 방법 중에는 필러 등을 도입하거나 다른 고분자와 블렌딩하는 방법, 방사선이 UV광 등의 외부 고에너지원을 조사하는 방법, 가교제를 도입하는 방법 등이 있다. 방사선 그래프팅을 이용한 이온 교환막 제조 방법은 많은 이온기량을 조절할 수 있는 장점이 있으며 이를 이용하여 제조된 IPMC는 최대 변위 및 구동 속도 면에서 월등히 우수한 면을 보였으나 마찬가지로 낮은 기계적 물성에 기인한 낮은 구동력이 문제가 되었다. [63]

가교제 도입을 통한 가교 반응은 이온교환막의 치수 안정성을 담보하기 위한 간단하고 효과적인 방법이다. [60] 가교 반응 중 공유 결합을 통한 가교 반응은 실제 이온기를 감소시키며 가교 반응을 진행시키기 때문에 치수 안정성은 상대적으로 크게 증가하나 함수율을 크게 감소시키며 이에 따라 이온 전도도 또한 크게 감소하며, 기계적 물성이 크게 증가하여 적은 함수율에서는 낮은 유연성으로 인한 막손상 등이 생길 수 있다. [64] 가교 반응 중 이온 결합 및 수소 결합에 의한 물리적 가교의 경우, 치수안정성을 증가시키며 열적 특성 및 기계적 물성을 향상시킴과 동시에 적은 수분 함량에도 유연성을 유지하는 장점이 있어 구동체의 이온교환막으로 유리

한 면이 있다. [65]

3.1.1.4 실험의 개요

본 연구에서는 우수한 구동 성능을 가지는 IPMC를 제조하기 위하여 술폰화 과정을 이용하여 엔지니어링 플라스틱인 PEEK를 SPEEK로 변환한 후, 수소 결합을 이용하여 개질, 치수안정성과 기계적 물성이 동시에 담보된 이온교환막을 제조하였다. 수소 결합 도입을 위한 단량체로는 다이아민기를 함유하고 있는 4,4'-diaminophenyl ether과 4,4'-diaminophenyl methane을 이용하였다. 제조된 이온교환막은 안정적인 치수 안정성을 보임과 동시에 유연성을 확보하여 IPMC의 이온교환막으로 적합할 것으로 예상하였으며, 구조 분석, 막 특성 분석 및 구동 특성 분석으로 수소 결합으로 개질된 이온 교환막의 IPMC 도입 가능성을 확인하였다.

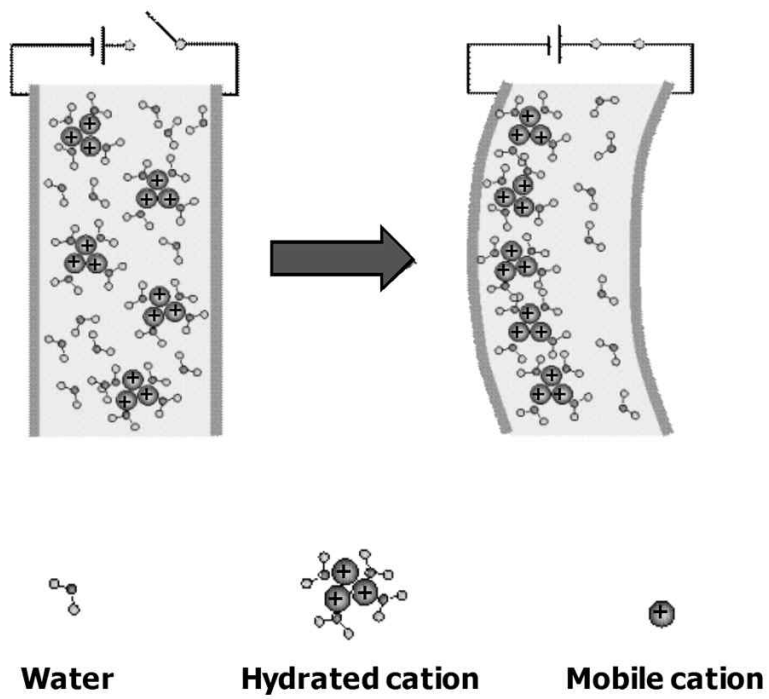


Figure 3-1. Actuation mechanism of IPMC actuator.

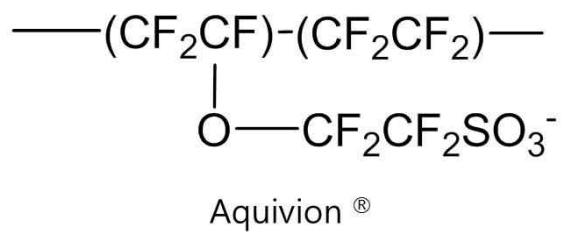
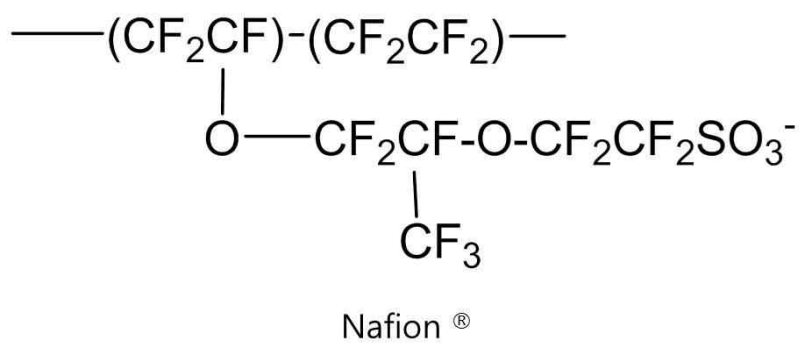


Figure 3-2. Chemical structure of Nafion and Aquivion ion-exchange membrane.

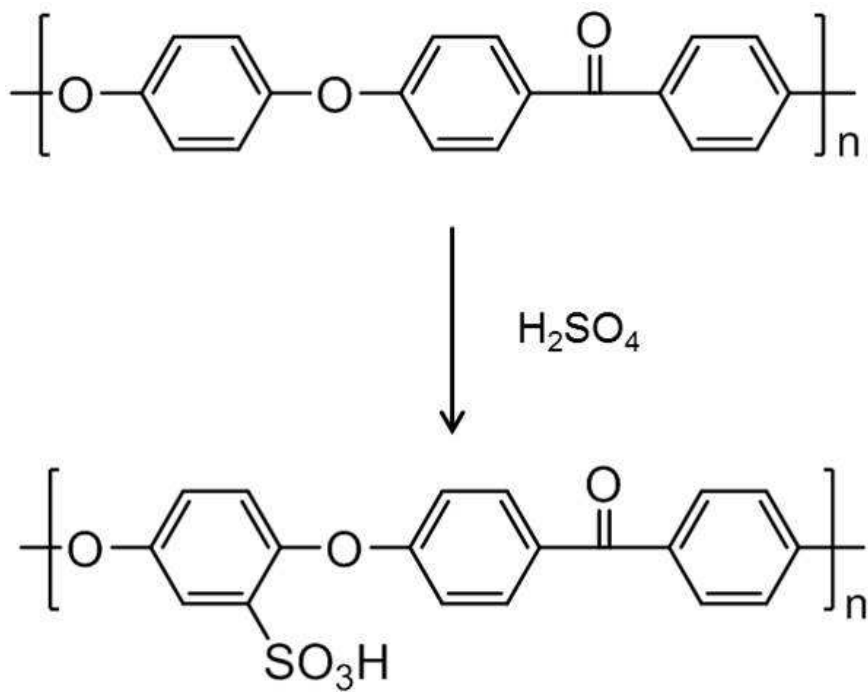


Figure 3-3. Sulfonation scheme of PEEK.

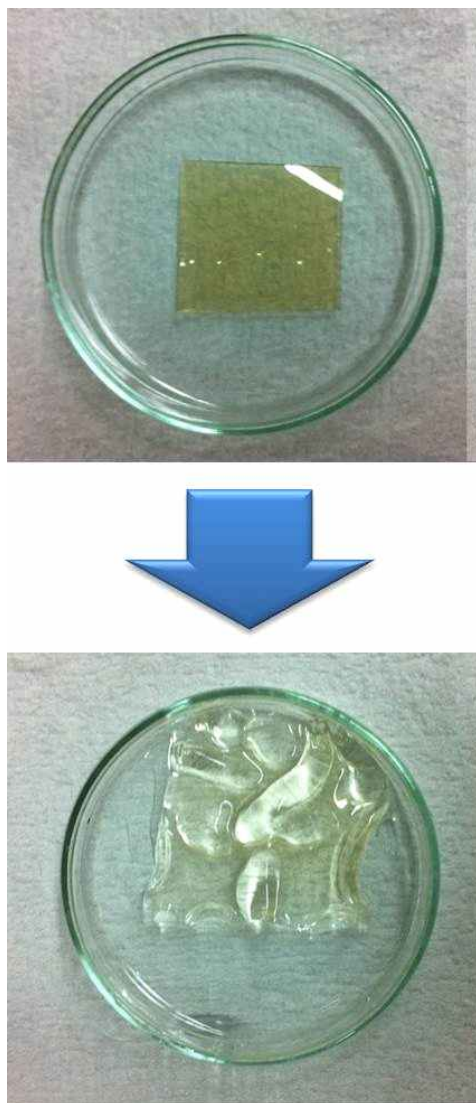


Figure 3-4. SPEEK after swelling at 40 °C deionized water.

3.2 실험

3.2.1 재료

PEEK는 Victrex 사의 450P 를 이용하였다. PEEK 450P 는 granule type의 파우더 형태로, 일반 pellet 형태보다 가공이 용이하며 적절한 기계적 물성을 가지고 있다. 술폰화 반응은 sulfuric acid (H_2SO_4 , 대정, EP grade, 97%) 를 이용하였으며 SPEEK의 가교를 위한 반응은 N,N'-dimethyl acetamide (DMAc, Aldrich, EP grade, 99%) 에 용해한 후 가교제를 도입하여 진행하였으며, 단량체는 4,4'-diaminophenyl ether (Aldrich) 와 4,4'-diaminophenyl methane (Aldrich)를 이용하였다. 이온 교환능 측정을 위해 0.1 N sodium hydroxide (NaOH, 대정화금) 표준용액과 0.01 N hydrochloric acid (HCl, 대정) 을 사용하였고, 지시약은 실험실 내에서 희석하여 사용하였다. 제작한 이온교환막의 표면에 전극을 형성시키기 위해 Alfa Aesar 사의 tetraamineplatinum (II) chloride hydrate ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.999%, Premion[®] grade) 로 제조된 수용액에 이온교환막을 함침하여 백금 양이온으로 교환한 후, sodium borohydride (NaBH_4 , Aldrich, > 98 %) 를 환원제로 이용하여 백금 전극을 환원하였다. IPMC 제조 후 내부 양이온을 lithium chloride (LiCl , Aldrich, > 98 %) 으로 제조된 수용액을 이용하여 리튬 양이온으로 치환한 후 구동 실험을 진행하였다.

3.2.2 개질된 SPEEK (mSPK) 제조

3.2.2.1 PEEK의 술폰화 반응

SPEEK는 PEEK의 친전자성 치환반응을 이용하여 술폰화를 진행할 수 있다. PEEK의 술폰화 반응을 위해 round-bottom flask에 97% H_2SO_4 100 ml 를 가한 후 천천히 교반시키며 PEEK 450P 파우더를 조금씩 나누어 넣어 용해될 수 있도록 한다. 완전히 용해된 PEEK/ H_2SO_4 혼합물은 짙은 노란색 (H_2SO_4) 에서 적갈색으로 변화하게 되며, 술폰화 반응을 위해 25 °C 에서 18시간동안 800 rpm 으로 교반하였다. 이때 SPEEK의 DS는 반응시간, 반응온도에 따라 변화시킬 수 있으며, 너무 낮은 DS는 이온교환막의 성능이 떨어지며 (낮은 교반 온도, 짧은 교반시간) 너무 높은 DS (높은 반응 온도, 긴 교반 시간) 는 지나친 함수율 및 술폰화 과정에서 잔류한 황산을 제거하기에 어려움이 있다. 본 실험에서는 황산 제거가 용이하며 이온 전도도 또한 양호한 85 %의 적절한 DS를 얻기 위하여 교반 조건을 위와 같이 고정하여 진행하였다. 술폰화 반응 완결 후 적갈색의 SPEEK/ H_2SO_4 용액은 ice bath에 담긴 증류수에 천천히 부어 재 침전하였다. 적갈색 용액은 증류수와 접촉함과 동시에 하얀 고체 형태로 변형되어 침전된다. 침전된 SPEEK는 증류수로 여러 번 반복적으로 씻어내며 용해되어 나오는 황산의 양이 사라질 때까지 실시한다. 황산이 완전히 제거된 SPEEK를 진공 오븐 하에서 60 °C 에서 건조하여 남은 수분을 완전히 날려 보낸다. 건조된 SPEEK는 수용액 상태와는 다르게 황의 영향으로 노란 빛을 보인다.

3.2.2.2 개질 반응 및 이온 교환막의 제조

이온 교환막은 용액 주조법 (solution casting)을 이용하여 제조하였다. 용액 주조법은 필름 형태의 균일한 막을 제조하기에 가장 적합하며, 액상으로 시작하기 때문에 수소 결합 도입 반응, 졸-겔 반응 등 다양한 반응이 주조와 동시에 진행 가능한 장점이 있다. 먼저 위에서 제조된 SPEEK를 DMAc에 녹여 5 wt% 용액으로 제조한다. 30분 정도 sonication 후 완전히 용해된 SPEEK/DMAc 용액에 단량체를 가하여 3시간동안 상온에서 교반시킨다. 단량체는 4,4'-diaminophenyl ether, 4,4'-diaminophenyl methane을 이용하여 술폰기 대비 0, 3, 7, 9, 10 mol %로 추가하였다. 이때 전체 용액의 양은 최종적으로 7 cm 지름의 petri dish에 주조하였을 때 300 μ m가 나을 수 있는 양으로 제조하였다. 교반이 끝난 용액은 petri dish에 옮겨져 80 $^{\circ}$ C 에서 12시간동안 건조시키며 in-situ 가교 반응을 진행하였다. 반응 후 얻어진 막은 SPEEK와 동일하게 반투명한 노란색을 띄고 있으며, 기계적 물성 강화를 위해 추가적으로 120 $^{\circ}$ C 진공 하에서 12시간동안 어닐링하였다. 각각의 샘플은 단량체의 종류 및 농도의 변화를 따서 4,4'-diaminophenyl ether (DE) 를 도입한 단량체로 사용한 이온교환막은 DE3, DE7, DE9, DE10로, 4,4'-diaminophenyl methane (DM) 을 단량체로 사용한 이온교환막은 DM3, DM7, DM9, DM10으로 명명하였다. 가교 반응에 대한 화학식을 다음 Figure 3-5 에 나타내었다.

3.2.3 이온 교환막의 특성 분석

단량체인 DE와 DM을 이용하여 개질된 이온교환막의 IPMC 적합성 여부 및 가교제의 양에 따른 IPMC의 구동 성능을 예측하기 위하여 이온 교환막의 특성을 확인하였다. 먼저 SPEEK의 DS를 ^1H -NMR (proton nuclear magnetic resonance) 를 이용하여 확인하였고, 이온 교환막의 함수율과 이온 교환능 (ion exchange capacity, IEC) 을 측정하여 NMR 결과와 비교하였다. 제작된 막의 이온 전도도를 측정하여 이온 교환능과 비교하였으며, DSC (differential scanning calorimetry) 를 이용하여 개질 후 이온교환막의 열적 특성 변화를 확인하였다. SAXS (small angle X-ray scattering) 을 이용하여 SPEEK의 내부 구조를 기존 이온교환막과 비교하였다. 이온교환막의 기계적 물성을 UTM (universal testing machine) 으로 측정하여 개질 반응 후 물성 변화를 확인하였다.

3.2.3.1 이온 교환막의 막특성 분석

먼저 이온교환막의 DS를 예측치와 비교하기 위하여 NMR 분석을 실시하였다. 건조된 SPEEK를 deuterium으로 치환된 DMSO (DMSO-D_6) 에 녹인 후 10 wt% 용액으로 제조하였다. 이를 Bruker 사의 NMR-500 Hz 기기를 이용하여 SPEEK의 단위 반복기당 SO_3H 기의 개수를 세는 방법을 이용하여 DS를 확인하였다.

함수율은 이온교환막에 흡수된 수분의 총량을 의미하며, 이는 질량비, 부피비 등으로 나타낼 수 있다. 본 실험에서는 질량비로 측정하였으며, 이는 이온 교환막이 수분을 얼마까지 흡수할 수 있는지 판단하는 척도가 된다. 또한 개질 반응의 유효성을 확인하여 기

존 함수 과정에서 약한 물성을 보이는 SPEEK의 개질 여부를 검증할 수 있다. 우선 $1 \times 1 \times 0.03 \text{ cm}^3$ 으로 시편을 제조한 후, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 진공 오븐에 하루 이상 건조하여 잔류한 물을 모두 제거한다. 건조 질량을 측정한 이후, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 증류수에 침전시켜 시간 경과에 따른 함수율을 측정하였다. 함수율 측정에 관련된 식은 다음과 같다.

$$\text{Water uptake (g/g)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100$$

이온 전도도는 이온 교환막 내부의 이온 이동 속도를 의미하며, 이온 교환막 내의 물의 함량에 관계한다. 또한 IPMC의 이온 교환막으로 사용 시 구동 성능에도 영향을 미치는 요인으로 작용한다. 제작된 이온교환막은 AC electrochemical impedance spectroscopy로 측정하여 우선 저항값을 얻는다. 이렇게 구해진 저항값은 다음 식을 이용하여 계산하였다. 이때 반지름 3 mm의 백금 전극을 이용하여 계산하였으며, Zhaner electric사의 IMex-4-point-probe를 이용하여 측정하였다.

$$\sigma(S/cm) = \frac{L}{R \times A}$$

σ : ionic conductivity (S/cm)
 L : thickness of membrane (cm)
 R : resistance of membrane (I/S)
 A : area of electrode (cm^2)

이온 교환능 (ion exchange capacity, IEC) 는 이온 교환막의 단위 질량 내에 이온기 량의 함유량(몰)를 나타내는 값으로, 이온 교환막이 실제로 얼마만큼의 이온을 교환할 수 있는지 확인할

수 있는 척도가 된다. 또한 개질 반응 후 이온기 량의 감소를 확인할 수 있기 때문에 개질 반응 후 물성 변화를 가늠할 수 있는 인자이기도 하다. 모든 이온교환막은 동일한 질량으로 동일하게 건조한 후 실험을 진행하였다. 일정 부피의 0.1 N NaOH 수용액에 24시간 동안 침전시켜 내부 이온을 Na^+ 로 치환한다. 이때 짝이온인 OH^- 는 묶이지 않은 자유로운 상태로 있게 되며, 이를 0.005 N로 희석시킨 HCl 용액으로 적정하여 얼마만큼의 Na 양이온이 교환되었는지 가늠한다. 육안으로도 적정 시 중성이 되는 지점을 확인하기 위하여 BTB (brome-thymole blue) 지시약을 희석시켜 첨가하였다. 아래 식을 이용하여 이온기량을 계산하였다.

$$IEC(\text{meq/g}) = \frac{M_{0, \text{HCl}} - M_{E, \text{HCl}}}{W_{\text{dry}}}$$

M_0 : initial concentration of HCl (eq)

M_E : HCl concentration in equilibrium

W_{dry} : weight of dried membrane

단량체의 농도가 다른 이온 교환막의 특성을 확인하고자 DSC (differential scanning calorimetry) 로 유리 전이 온도를 측정하였다. TA 사의 DSC-Q1000을 이용하여 측정하였으며, 12시간 건조한 5 mg의 샘플을 사용하였다. 잠열 제거를 위해 0 °C 에서 250 °C 까지 10 °C/min 으로 1차 승온을 실시한 후 10 분간 유지한다. 이후 25 °C 로 냉각한 후 다시 250 °C 까지 동일 속도로 승온하며 유리 전이 온도를 측정하였다. 추가적으로, 반응의 유효성을 관찰하기 위하여 DMA 관찰과 FT-IR 관찰을 실시하였다. DMA는

Mettler Toledo사의 DMA/SDTA 861e를 이용하였으며, 상온에서 220 °C까지 승온하며 5 N, 5 μm 의 amplitude를 가하며 측정하였다. FT-IR은 Jasco 사의 Model FT-IR 200을 이용하여 $-\text{NH}_2$ 기의 특정 peak인 3450, 3387 cm^{-1} 부분의 변화를 관찰하였다.

이온성 고분자의 경우, 일반 고분자보다 함수율이 훨씬 크며 이에 따라 수분 함유 전후 물성에 큰 변화가 일어나게 된다. [66] 이러한 이온성 고분자의 경우 막 내부에 두 가지 상이한 부분이 공존하게 되며, 이는 주 사슬의 소수성/결정성 부분과 곁가지의 친수성/무정형 부분으로 나눌 수 있다. SPEEK의 경우, 주 사슬인 PEEK와 술폰기의 곁가지에 의한 분리가 존재한다. 이러한 상분리에 의하여 친수성 이온기 간의 공존 영역이 형성되며 이 부분을 통하여 이온 교환막의 수분 흡수 및 이온 전달이 일어나는 것으로 알려져 있다.[67] 이러한 형상 변화를 확인하기 위하여 SAXS (small angle X-ray scattering) 실험을 진행하였다. Bruker 사의 SAXS with GADDS (general area detector diffraction system)을 이용하여 측정하였으며, 다음 식에 산란각 2θ 를 대입하여 내부 구조를 확인하였다.

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)\sin\theta, \quad d = \frac{2\pi}{q}$$

q : scattering vector
 λ : wavelength
 2θ : scattering angle
 d : Bragg distance

3.2.3.2 이온 교환막의 기계적 물성

SPEEK와 개질 SPEEK (mSPK) 의 물성을 비교하기 위하여 기계적 물성을 측정하였다. 인장 시험을 통하여 영 탄성을 (Young's Modulus)를 측정하였으며, 시편은 ASTM D638 type V 로 제조하였다. Gauge length 는 25.4 mm로 설정하였으며 crosshead speed 는 5 mm/min으로 측정하였다. Lloyd 사의 LR10K UTM을 이용하였으며 모든 시편은 증류수에 완전히 함침시켜 수화도를 높인 후 표면의 물기를 닦아내고 측정하였다.

3.2.4 mSPK를 이용한 IPMC의 제작 및 분석

3.2.4.1 mSPK-IPMC의 제조

다이하민 관능기를 가지는 단량체로 개질한 mSPK로 IPMC를 제조하기 위해서는 표면에 금속 전극을 형성시켜야 한다. IPMC의 전극용 금속으로는 백금, 금, 은, 구리 등과 같은 높은 전도도를 가지는 금속이 연구된 바 있다. [68, 69] 구리와 은의 경우, 높은 전도도와 가격 대비 우수한 성능을 가지고 있으나 산화 반응에 취약하여 전압 인가 후 구동 시 급격한 산화반응을 겪어 전도성이 저하되어 구동 성능이 감소하는 현상을 보여 1회성 전극으로는 적합하나 반복 구동이 필요한 IPMC에는 맞지 않다. 따라서 전기적 산화에 대한 내성이 우수한 백금과 금을 사용하는 경우가 많다. [70] 금속 전극을 이온 교환막 표면에 부착하는 방법으로는 물리적 방법, 전기화학적 방법, 화학적 방법이 있다. 물리적 방법은 금속 source를 열등으로 분해하여 증착시키는 sputtering 법이 대표적이며, 전기화학적 방법은 흔히 알려진 전기 도금법을 이용한다. 물리적 증착법은 균일한 전극을 높은 전기전도도를 띄게 올릴 수 있는 장점이 있으나, 이온 교환막과 금속 전극 간 계면이 완전하게 형성되어 있으며 교환막과의 결합력이 약해 수화 및 구동 간 전극이 분리되는 단점이 있다. 전기 도금법은 위와 같은 분리 현상은 잘 일어나지 않으나 이온 교환막 표면에 대전가능한 전극을 우선 부착해야 하는 단점이 있으며, 부착된 전극 또한 이온교환막과 결합력이 없기 때문에 동일한 문제가 발생할 수 있다. 화학적 방법으로는 Takenaka-Torikai (T-T) 법, impregnation-reduction (IR) 법, surface reduction (SR) 법 등이 있다. T-T법의 경우, 이온 교환막의 한쪽에만 전극을 입히

는 방법이며, 이는 IPMC의 형태와는 무관하다. I-R 법은 우선 백금 이온을 이온 교환막 내 이온으로 치환한 후 외부를 환원제에 노출시켜 순차적으로 금속 전극을 형성시키는 방법으로, 환원제의 이온 교환막 내부 확산 과정에 의해 전극이 형성되므로 고분자 막과 전극 간의 계면이 충분히 형성되는 장점이 있어 전하의 전달이나 전극의 박리 방지 등의 장점이 있다. S-R법은 I-R법과는 반대로, 환원제에 먼저 이온교환막을 담근 후 금속 용액에 노출시켜 금속 전극을 얻는 방법으로 반응 특성 상 표면에 균일하고 두꺼운 전극이 형성되나 계면에서 금속 입자와 고분자 간의 결합은 다소 적은 편이다. [71, 72] 본 연구에서는 위 방법 중 I-R 법을 이용하여 백금 전극을 형성시켜 IPMC를 제조하였다. 우선 이온교환막을 3 mg/ml 농도의 백금 수용액 (tetraamine platinum chloride hydrate) 에 24 시간 이상 침전시켜 내부 이온을 $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ 이온으로 교환한 후, 환원제인 sodium borohydride 5 wt%에 노출시키며 전극을 확보하였다. 환원 속도가 너무 빠르면 금속 내부에만 전극이 형성되며, 너무 느릴 경우 내부 백금 이온이 용액으로 빠져나오게 되어 용액 상에서 금속 형성이 우선하게 되어 표면 증착이 미흡해진다. 따라서 적절한 환원 조건을 형성하기 위하여 증류수 bath에 이온 교환막을 담근 후 30분마다 환원제를 주기적으로 투입하여 5시간동안 지속적으로 환원제의 농도를 일정하게 유지시키며 반응을 진행하였다. 위 환원 과정을 반복하여 전극의 물성을 강화하였다.

3.2.4.2 mSPK-IPMC의 전극 분석

IPMC는 이온 교환막의 표면에 전극을 형성함으로써 얻어지게 된다. 이 과정에서 전극의 분포와 절대량 등이 구동 특성에 영향

을 미치는 인자로 알려져 있다. 전극의 분포 형태를 확인하기 위하여 제조된 IPMC의 표면과 단면을 관찰하였으며 IPMC는 24시간 이상 건조 후 액체 질소 하에서 절단하여 단면과 표면을 확인하였다. Jeol사의 FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy) 과 FE-TEM (field-emission transmitting electron microscopy)를 이용하여 표면 및 단면을 관찰하였으며 EDS (energy dispersion spectra)를 이용하여 백금 전극의 분포를 확인하였다.

금속 전극의 절대량을 확인하기 위하여 형성된 전극의 양을 무게를 측정하여 확인하였으며, 이를 금속량 측정 (metal contents, MC) 으로 통칭한다. 전극의 환원 과정을 반복하며 강화시킨 전극에서 금속의 질량이 반복 횟수마다 얼마나 강화되었는지 확인하기 위해 실험을 진행하였으며, 아래 식을 이용하여 질량비를 계산하였다.

$$MC(g/g\%) = \frac{M_{metal}}{M_{metal} + M_{polymer}} \times 100$$

금속의 표면 저항을 측정하기 위하여 4단자법 (4-point probe method)을 이용하였다. Keithley 사의 Source measurement unit model 2400 4-point probe 를 이용하여 측정하였으며, 측정 과정은 금속 전극 표면에 4개의 gold wire를 carbon paste로 접착한 후 바깥쪽 전극에 전압을 인가하여 안쪽 두 전극 간의 전위차를 측정 후 저항값으로 변환하여 확인하였다.

전극 형성 후 물성 변화를 확인하기 위하여 이온 교환막과 동일하게 기계적 물성을 확인하였다. ASTM D638 type V 로 시편을 제작하여 gauge length 는 25.4 mm, crosshead speed는 5 mm/min으로 측정하였으며 기타 제반 사항은 이온 교환막의 물성 측정과 동일하게 진행하였다.

3.2.4.3 제조된 IPMC의 구동 성능

구동체의 구동 성능은 크게 구동 변위와 구동력으로 나눌 수 있다. 구동 변위는 laser displacement measurement system을 이용하여 측정하였으며 전압 인가 시 발생하는 굽힘 정도를 레이저 측정 장치로 확인하였다. 시편은 $4 \times 0.5 \times 0.03 \text{ cm}^3$ 으로 제조하였으며, 1 cm 지점을 물리고 자유 길이 (free length) 는 3 cm으로 설정하였다. 구동력은 위와 동일하게 시편을 제작한 후 끝부분에 load cell을 배치시켜 굽힘 변형력을 확인하였다. 구동력은 DC 4 V에서, 구동 변위는 4 V, 0.1 Hz에서 측정하였으며 단량체 농도의 조절에 따른 구동 성능의 변화를 확인하였다. (Figure 3-6)

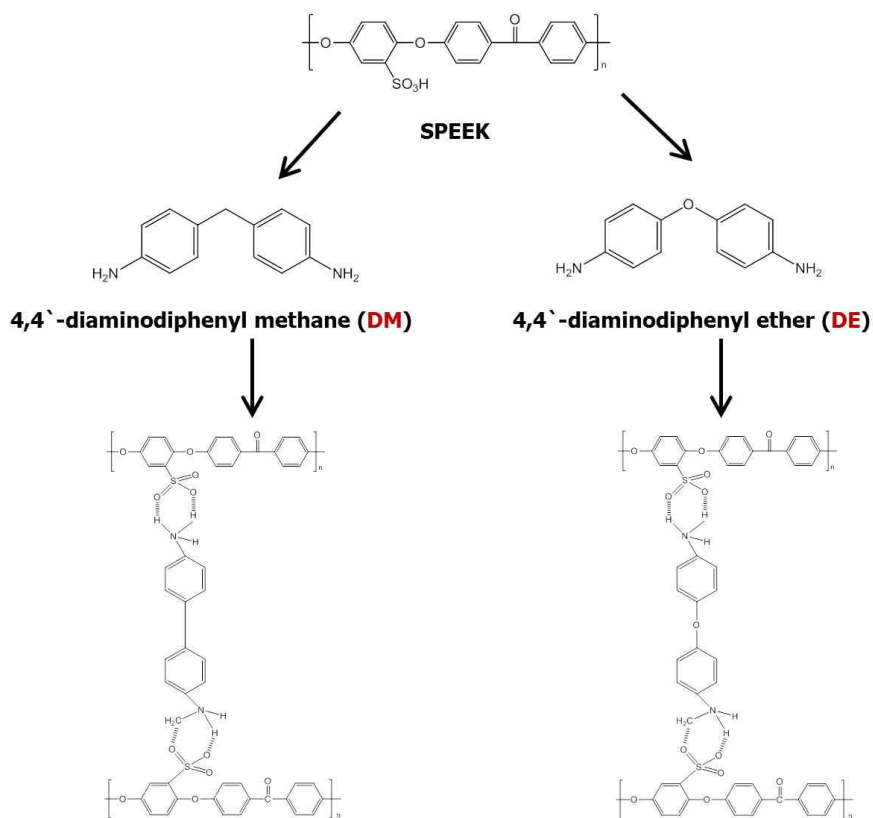


Figure 3-5. Formation of hydrogen bridges between SPEEK and crosslinker.

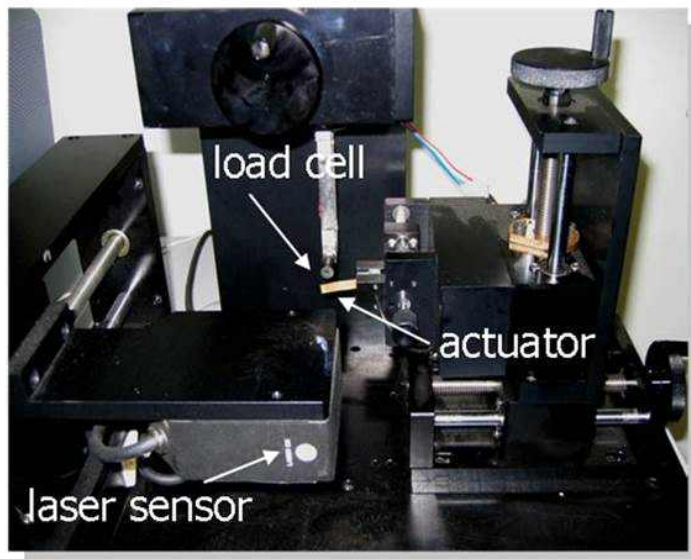
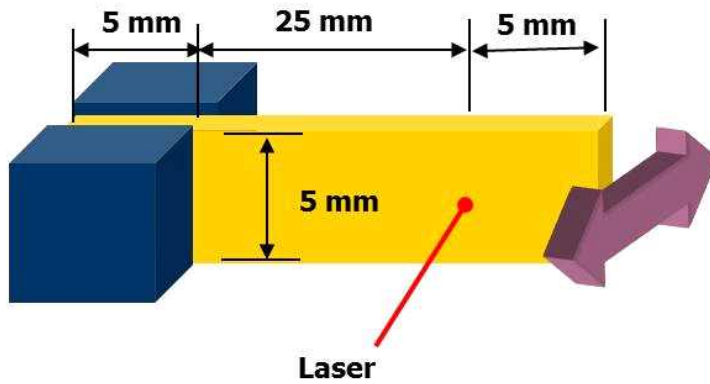


Figure 3-6. Actuator specimen for actuation test and laser displacement / force measurement system.

3.2.5 백금 입자 도입을 통한 전극 강화

3.2.5.1 백금 입자가 도입된 mSPK-IPMC (PmSPK-IPMC)

mSPK를 이용하여 IPMC를 제작한 후 구동실험을 실시하였을 때 반복적인 구동 실험 결과 Nafion 기반의 IPMC와는 다르게, 표면의 금속 전극이 분리되어 떨어져 나오는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 구동 간 표면 저항이 상승하게 되어 구동 성능의 급격한 저하를 가져오게 되는 요인으로 작용하게 된다. 이는 mSPK가 Nafion과는 다르게 무전해 도금법으로 형성되는 고분자-백금 전극 간 계면 및 접착력에서 약한 현상을 보이는 것으로 판단된다. 이러한 현상을 극복하기 위하여 백금 입자를 우선 제작하여 이온 교환막 제조 과정에 투입, 한쪽 면에 백금 입자를 먼저 분산시켜 표면에 형성될 백금 입자와의 결합력을 증대시키는 방법을 제안하였다. 단량체 투입 및 용액 주조 반응에서 일정량의 사전 제작된 백금 입자를 투입하여 가라앉힌 후 막을 제조하였으며, 이렇게 제조한 한쪽 면에 백금이 가라앉은 이온 교환막 두 장을 열과 압력을 가하여 접착하여 양쪽 면에 백금 입자가 우선 배치된 이온 교환막을 제조하였다. 백금 입자는 위 무전해 도금법에 사용된 동일한 백금 이온과 환원제를 이용하여 반응한 결과물을 이용하였다.

3.2.5.2 PmSPK-IPMC의 제조 및 분석

Pt 입자를 도입한 mSPK는 기존과 동일한 DS (85 %)를 가지는 SPEEK와 단량체 (DE, DM)를 이용하여 실험을 진행하였다. 단량체 양은 술폰기 대비 7, 9 mol%로 고정하여 제작하였다. 먼저

백금 입자 제조는 tetraamineplatinum (II) chloride hydrate 수용액에 sodium borohydride 수용액을 넣어주며 교반시키며 실시간으로 백금 입자를 석출시키는 방법을 선택하였다. 제조된 백금 입자는 증류수로 수차례 세척하여 잔류 환원제 및 이온 불순물을 제거한 후, 진공오븐에 건조하여 입자 형태로 제조하였다. 백금 입자 도입은 위에서 서술한 바 있는 mSPK 막 제조 과정에서 가교제 도입 후 고분자 양 대비 10 wt%의 백금 입자를 추가로 투입하여 400 rpm으로 교반하여 진행하였다. 이온 교환막의 제조 또한 위와 동일하게 petri dish에 옮긴 후 오븐에서 건조하였으며, 제조된 이온 교환막 2장을 바깥쪽 양 면에 백금 입자가 가라앉은 부분을 배치시킨 후 180 °C, 30 kPSI의 압력으로 눌러 열로 압착시켰다. 이때 사용된 열 압착기는 Carver 사의 model M 실험실용 프레스이다. 이후 어닐링 과정을 거쳐 이온 교환막을 제조하였다. 제조 과정을 다음 Figure 3-7에 나타내었다. 함수율, 이온 전도도, IEC 및 기계적 물성을 측정하여 백금 입자 도입 전후 막의 물성을 비교하였다. 전극 형성은 mSPK-IPMC와 동일한 조건으로 제조하였으며, 전극 분석 및 구동 실험을 동일하게 진행하여 mSPK-IPMC와 비교하였다.

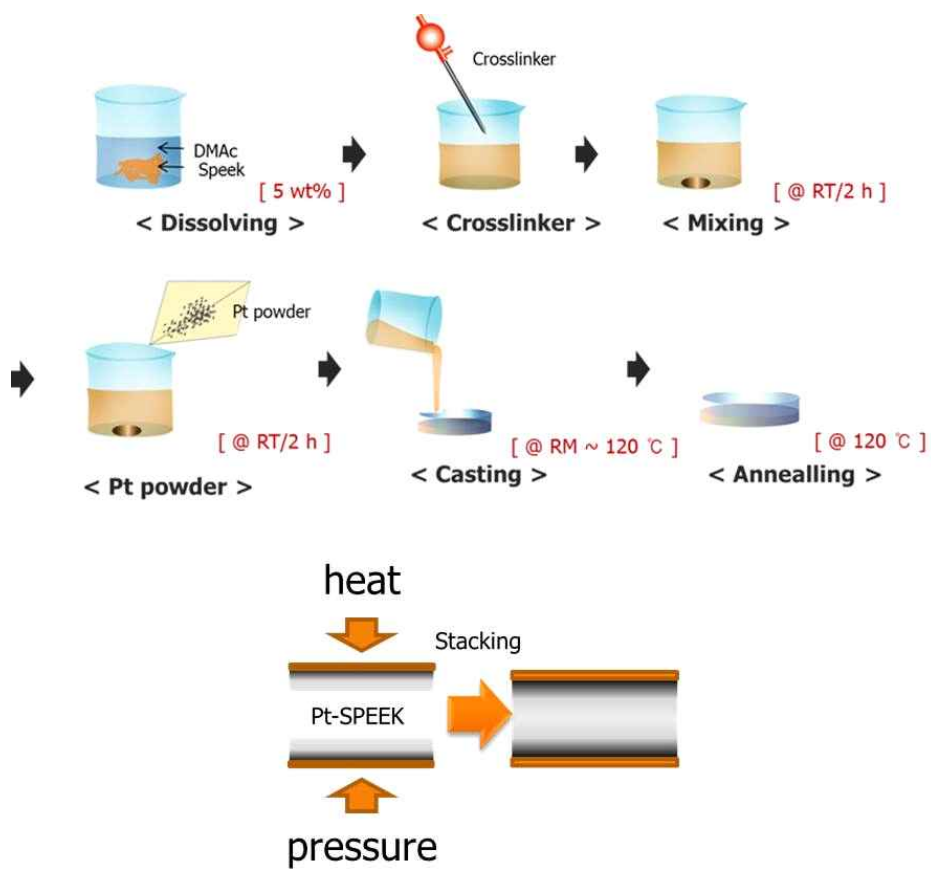


Figure 3-7. Scheme of PmSPK membrane fabrication process.

3.3 결과 및 고찰

3.3.1 SPEEK의 개질 전후 특성 비교

3.3.1.1 SPEEK의 술폰화 반응

SPEEK의 술폰화 반응이 의도한바 진행되었는지 여부를 확인하기 위하여 ^1H -NMR을 이용하였다. 다음 Figure 3-8 에 SPEEK의 페닐 고리 주변의 수소 원자의 위치와 술폰기가 부착된 페닐 고리의 수소 원자의 위치를 나타내었다. 페닐 고리에 술폰기 부착 유무에 따라, 주변 원자의 영향에 따라 각각 다른 intensity와 위치를 가지게 되며, 이때 각각 peak들의 값을 적분하여 그 비율을 이용하여 DS의 계산이 가능하다. 다음 식을 이용하여 DS를 계산하였다. 식에서, n 은 반복 단위 당 He의 개수를 의미한다. He는 직관적으로 술폰기의 존재 하에서만 발견되는 수소이므로, He의 개수 = 술폰기의 개수 로 해석할 수 있다. 식을 통해 계산한 결과, 제조한 SPEEK는 $85 \pm 2 \%$ 정도의 DS를 가지는 것을 확인하였다.

$$\frac{n}{12-2n} = \frac{He}{\sum Ha, a', b, b', c, d}$$

$$DS(\%) = n \times 100$$

3.3.1.2 개질 전후 이온교환막의 막특성 비교

함수율은 이온 전도도와 기계적 물성에 영향을 주며, 이는 IPMC의 구동에 큰 영향을 미치는 인자들이다. 일반적으로 함수율의 증가는 내부 이온의 이동 가능성을 높이며 따라서 이온 전도도의 상승을 가져오지만, 내부 물의 부피가 증가하게 되어 기계적 물성이 약해지는 상관관계가 존재한다. 30 °C 에서 함수율을 측정한 결과, 개질 반응을 거치지 않은 SPEEK의 경우는 무려 300 wt% 이상의 함수율을 보이며, 적은 단량체를 함유하는 DE3, DM3의 경우 60 wt% 이상의 높은 값을 보여 기계적 물성의 향상 효과가 미흡할 것으로 예상되어 IPMC의 이온 교환막으로 적합하지 않을 것으로 판단하였다. (Table 3-1) 모든 이온 교환막은 Nafion에 비해 높은 함수율 (Nafion : 25 wt%)을 보이며 이는 이후 설명될 이온 교환능과 관계한다. 또한 함수율은 단량체의 농도가 증가할수록 낮아지는 경향을 보였다.

이온 전도도는 내부 이온의 이동 속도에 의존하는 수치로, 단량체의 농도가 증가할수록 이온의 이동에 제약을 주어 전도도가 감소할 것으로 예상할 수 있다. 이를 통하여 간접적으로 개질 정도를 확인할 수 있다. 가교제가 10 mol% 첨가된 DE7, DM7의 경우 전도도 수치는 현저하게 낮아지는 것을 다음 표에서 확인할 수 있으며 (Table 3-1), 위에서 언급한 함수율과 종합하여 볼 때 단량체의 농도는 적절한 이온 전도도와 치수 안정성을 지니는 5, 7 mol% 인 변수로 고정하여 실험을 진행하였다.

이온 교환능 (ion exchange capacity, IEC) 은 이온 교환막 내에 실제로 이온 교환이 가능한 이온기의 양을 확인하는 수치이다. DS의 수치는 이온 교환막을 용매에 완전히 용해시켜 이온기의 총량

을 측정할 수 없으므로, 실제 이온 교환막의 형성 과정에서 이온 교환이 가능하지 않은, 술폰기 간 미셀(micelle)을 형성한 구조 등의 측정이 불가하며, 개질 후에는 NMR용 용매에 녹지 않기 때문에 직접 측정이 어렵다. 다음 Table 3-2 에서 DM7, DM9, DE7, DE9의 IEC를 각각 나타내었다. 이때 7 mol% 의 단량체를 넣은 경우 각각 6.0 % (DE7), 6.6 % (DM7) 감소한 이온기량을 보였으며 9 mol% 단량체를 넣은 경우 8.0 mol% (DE9, DM9) 의 감소량을 보였다. 이는 의도한 개질 반응이 100 % 수득률을 보이지 않으나 85 % 이상의 높은 변환율을 보임을 의미한다.

개질 반응에 따른 이온 교환막의 상변화를 관찰하기 위하여 DSC를 이용하여 유리전이온도 변화를 관찰하였다. 다음 Figure 3-9 에 모든 샘플의 2차 승온값을 나타내었다. 이때 건조된 상태에서 측정하였기 때문에 물에 의한 변화는 관찰되지 않았다. 반응 전 SPEEK의 유리전이온도는 160 °C 부근에서 관찰되었으며, DE7 과 DE9는 각각 170 °C, 173 °C 로, DM7과 DM9는 167 °C, 169 °C로 소량 상승한 것을 확인할 수 있었다. 이는 SPEEK와 단량체 간의 결합으로 인하여 무정형 부분의 이동성에 제약을 주는 것으로 판단되며, 이를 위하여 더 많은 에너지가 필요하다는 것을 의미한다. 또한 DE가 DM보다 더 높은 온도에서 유리전이온도를 보이며, 이는 단량체의 페닐 고리 가운데 위치한 결합부가 -CH₂- 로 이루어진 DM보다 -O- 로 이루어진 DE가 무정형부의 이동성을 더 저해하는 강건한 구조임을 의미한다. 추가적으로 유리전이온도 확인을 위하여 DMA 분석을 실시하였다. Figure 3-10에 SPEEK와 DM7, DM9의 DMA 데이터를 나타내었다. DSC 보다 모든 샘플에서 20 ~ 40 °C 의 감소를 보였으나 개질 반응 후 유리 전이온도의 증가는 확실하게 관찰할 수 있었다. DSC와 DMA는 분석방법의 차이에 따라 유리

전이온도가 다르게 나타날 수 있으며, 본 실험에서도 시편의 차이 및 환경의 차이 등으로 인하여 전반적인 온도의 감소가 관찰된 것으로 보이나, 개질 반응 후의 변화는 일정하게 관찰되었으므로 도입된 단량체가 무정형부의 거동을 방해함을 확인하였다.

수소 결합의 여부를 관찰하기 위하여 FT-IR로 반응 여부를 관찰하였다. Figure 3-11에 각각의 단량체 (DE, DM), 도입 후 막 (DE7, DE9, DM7, DM9), 도입 전 SPEEK에 대한 IR spectra를 나타내었다. -NH_2 의 특정 피크인 $3450, 3387 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크가 단량체인 DE와 DM에서는 명확하게 관찰되었으나, SPEEK 및 단량체 도입 후 제조된 mSPK 막에서는 찾아볼 수 없었다. 따라서 아민기의 변화를 확인할 수 있었으며, 이로 인하여 개질 반응이 잘 형성되었음을 추가로 관찰할 수 있었다.

이온교환막의 내부 구조 확인을 위해 SAXS로 분석을 실시하였다. 내부 구조의 비교를 위해 시판되는 DuPont사의 Nafion 117 이온교환막을 이용하였다. 모든 이온교환막은 완전히 수화된 상태에서 측정하였다. 다음 Figure 3-12에서 Nafion, DE7, DE9, DM7, DM9의 결과를 나타내었다. Nafion은 40.5 \AA 의 d값을 보였으며, mSPK는 대부분 $34 \sim 35 \text{ \AA}$ 의 값을 가짐을 확인하였다. 또한 개질 전후 SPEEK와 mSPK 간의 내부 구조 변화는 크게 관찰되지 않았다. Nafion과 비교하여 모든 SPEEK 변수에서 넓고 낮은 intensity 피크를 보였다. Nafion의 경우 술폰기가 주사슬과 멀리 떨어진 곁가지 부에 위치하고 있으며, 술폰기 근처의 에테르기 등에 의하여 pKa가 매우 낮다. 또한 유연한 주 사슬을 가지고 있으며 주 사슬과 곁가지 간의 상분리가 확실하게 일어난다. [73] 이러한 구조는 Nafion에서 이온 이동이 원활하게 일어날 수 있는 형태의 이온 채널을 형성하는데 도움을 주는 것으로 알려져 있다. 반면 SPEEK

는 주 사슬에 $-SO_3H$ 기가 바로 붙어있는 형태이며 주사슬 또한 유연성이 부족한 구조로 형성되어 있어 Nafion에서 제시되었던 채널의 형태가 발생하기 어렵다. 이는 모든 이온 교환막에서 비슷하게 나타났으며, 개질 전후의 차이는 확인하기 어려웠다. 이를 통해서 SPEEK의 기본 morphology는 Nafion과는 큰 차이가 있으며, 이는 개질 반응을 거친 후에도 크게 변하지 않음을 확인할 수 있었다.

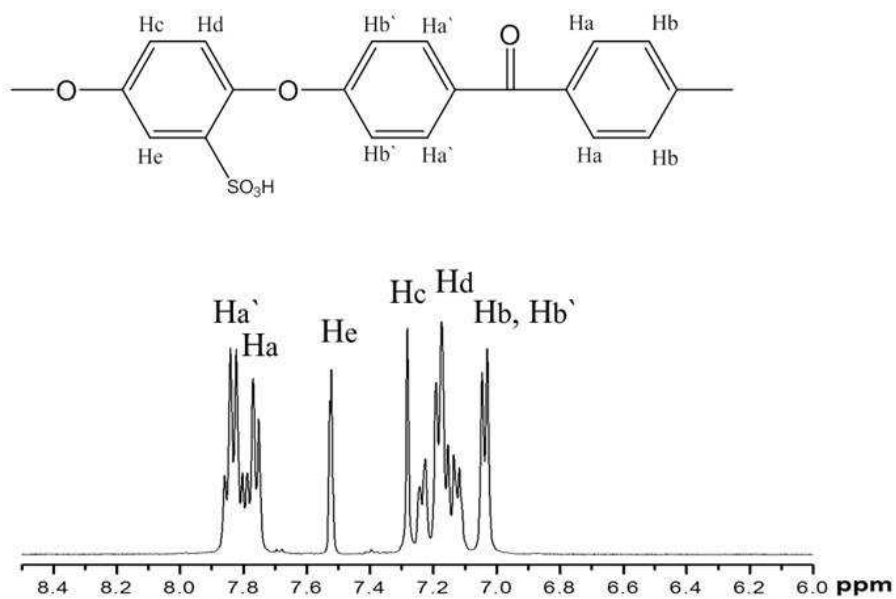


Figure 3-8. ^1H -NMR spectra of sulfonated PEEK.

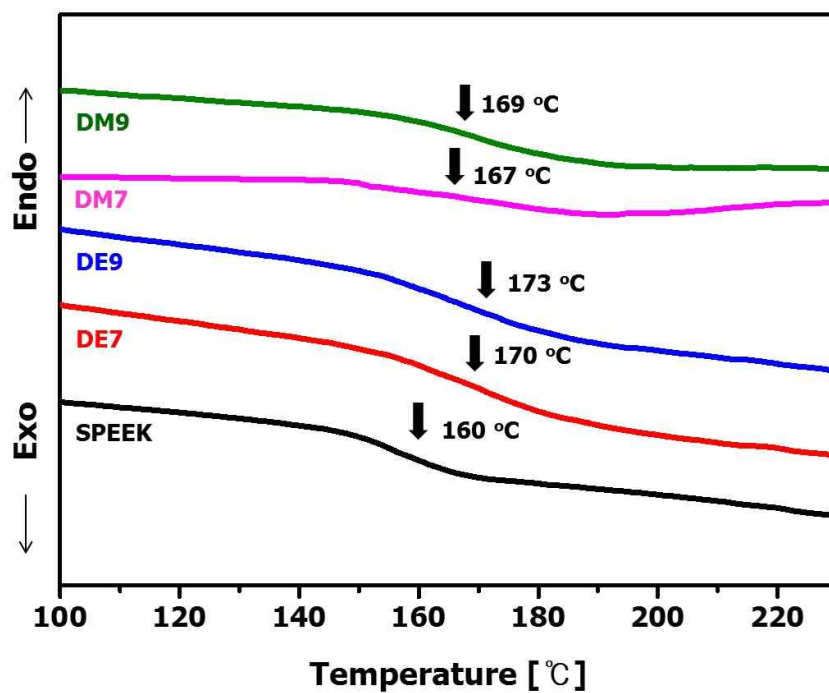


Figure 3-9. Thermodiagram of SPEEK and mSPKs.

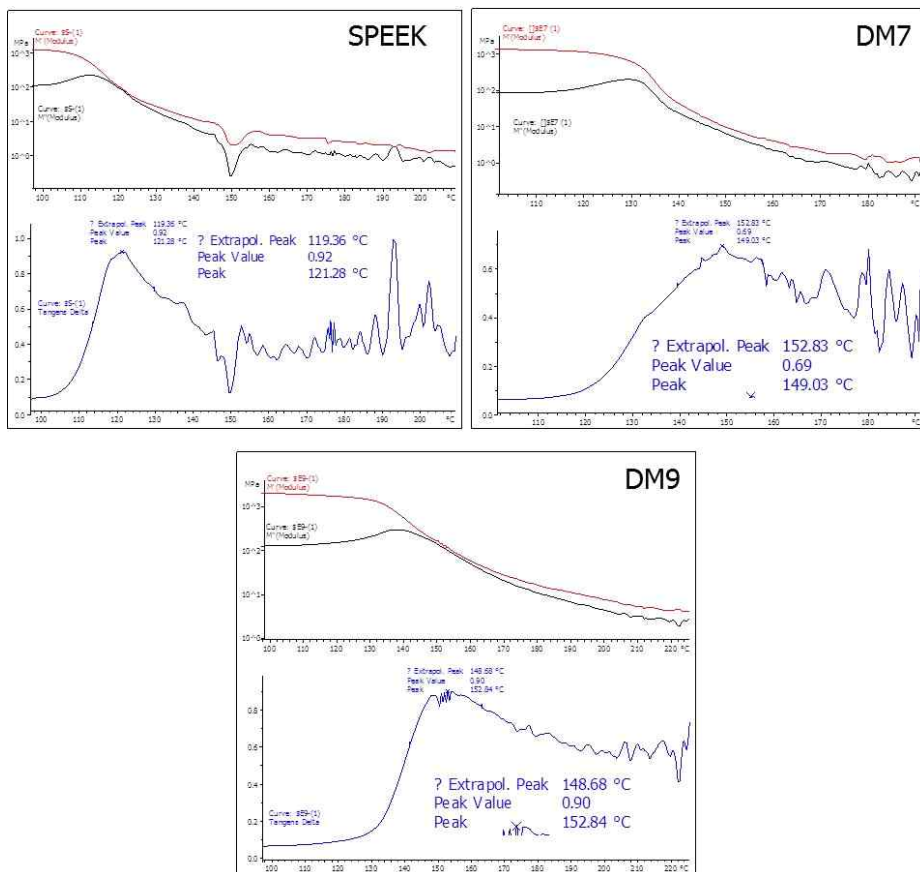


Figure 3-10. DMA data of SPEEK, DM7, and DM9.

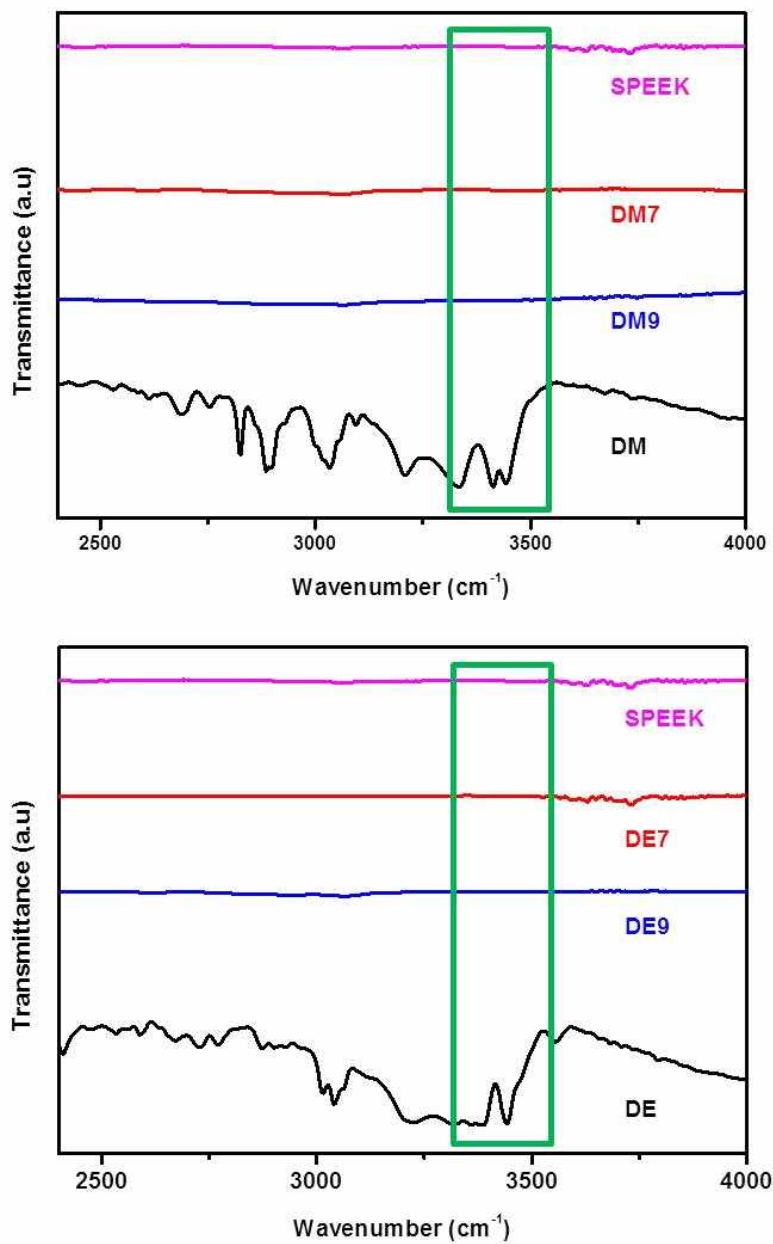


Figure 3-11. IR spectra of SPEEK, monomer, and mSPK.

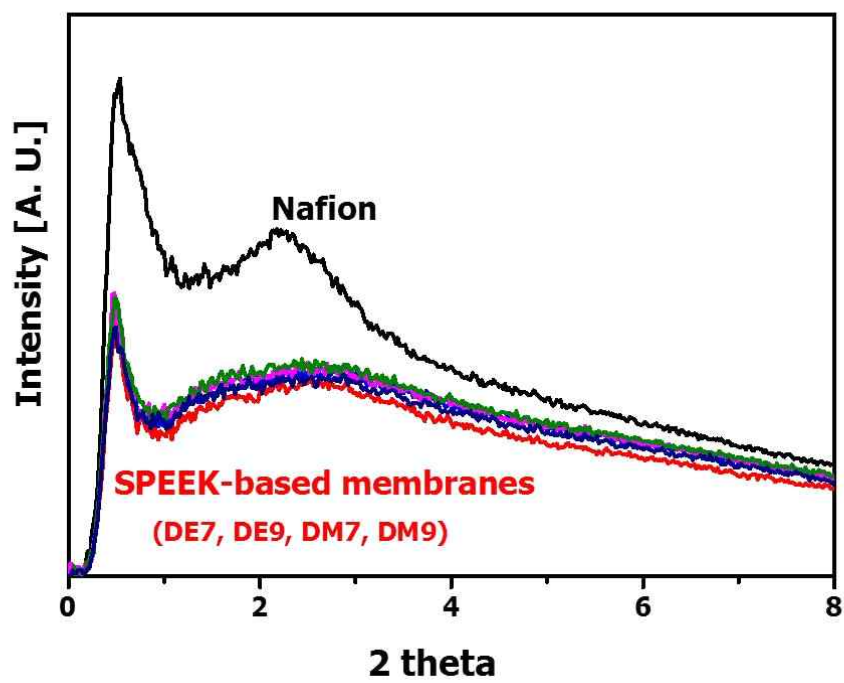


Figure 3-12. SAXS spectra of Nafion and mSPK membranes.

Membrane	Water uptake (wt%)	Ionic Conductivity (S/cm)
SPEEK	306.5	0.017
DE3	69.8	0.011
DE7	36.9	0.011
DE9	33.2	0.010
DE10	33.1	0.005
DM3	59.0	0.011
DM7	34.4	0.008
DM9	28.7	0.006
DM10	26.8	0.003

Table 3-1 Water uptake and ionic conductivity of SPEEK membrane and mSPK membranes.

Membrane	IEC (mmol/g)	Decrease (%)	
		Theoretical	Experimental
SPEEK	1.52	—	—
DE7	1.43	7	6.0
DE9	1.40	9	8.0
DM7	1.42	7	6.6
DM9	1.40	9	8.0

Table 3-2. IEC of SPEEK membrane and mSPK membranes.

3.3.1.3 이온 교환막의 기계적 물성

IPMC의 구동력과 구동 변위는 구동 성능을 평가하는 가장 중요한 요소들이다. 이온기량의 증가는 이온전도도의 증가 등으로 인하여 구동 변위 및 구동 속도의 향상을 가져오게 되나, 이는 반면 이온 교환막의 함수율을 높여 기계적 물성을 저하시켜 구동력의 저하를 동시에 가져오게 된다. 단량체 농도의 변화에 따라 이온 교환막 내의 이온기량이 변화하게 되며, 이에 따라 이온 전도도와 함수율의 변화를 이미 확인한 바 있다. 여기에서는 단량체의 농도에 따른 기계적 물성의 변화를 관찰하여 이온 교환막으로 제조한 IPMC의 구동 성능과 비교할 수 있도록 하였다. IPMC는 수화된 상태에서 구동하는 특징이 있으므로, 기계적 물성 평가 또한 완전히 수화된 이온 교환막으로 실험하였다.

다음 Figure 3-13 에 단량체 농도를 조절한 이온 교환막의 기계적 물성을 나타내었다. 이를 분석한 결과, 단량체 농도의 증가에 따라 영 탄성율을 또한 증가함을 알 수 있다. 인장 시험을 통해 얻은 mSPK의 영 탄성율은 Nafion과 비교하였을 때 대략 2배 정도 (Nafion : 100 ~ 120 MPa) 큰 값을 가졌다. 따라서, mSPK를 기반으로 하는 IPMC 구동체는 Nafion 기반의 IPMC보다 큰 구동력을 발생시킬 수 있는 이온성 고분자 막임을 확인하였다.

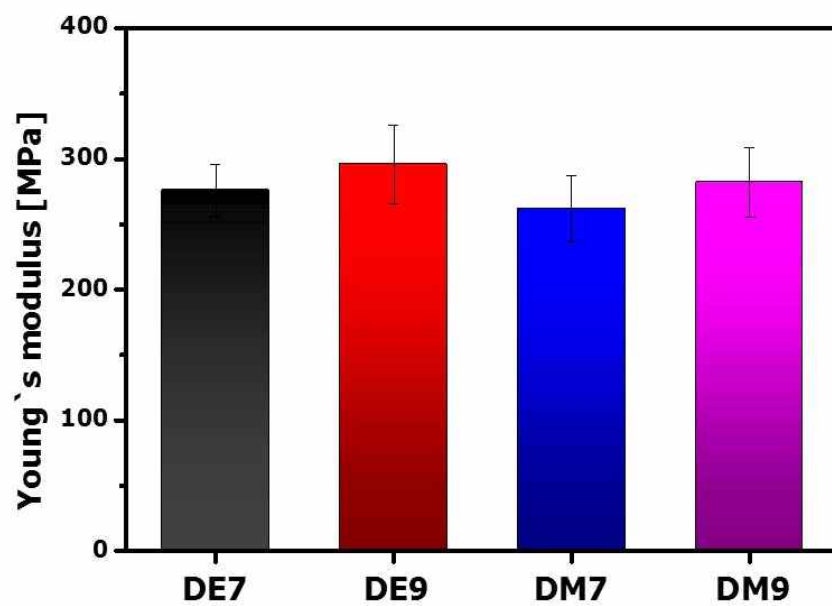


Figure 3-13. Young's modulus of mSPK membranes.

3.3.2 IPMC의 구동 성능 확인

3.3.2.1 IPMC의 전극 및 기계적 물성 분석

IPMC의 제조를 위하여 mSPK표면에 I-R 법을 이용하여 백금 전극을 형성하였다. 환원 횟수에 따른 금속량 및 표면 저항을 확인하였으며, 인장 시험을 이용하여 영 탄성율을 측정, IPMC로 제조된 mSPK 막의 특성을 확인하였다.

IPMC의 특성 상 표면 저항이 낮을수록 전하의 전달이 용이하며, 따라서 IPMC의 굽힘 방향으로의 전압 인가가 가능하게 되어 구동 성능의 향상을 가져온다. 그러나 너무 두꺼운 전극이 형성될 경우, 자체적인 강성이 전극에 의하여 증가, 구동 성능의 저하를 가져올 수도 있다. 따라서 본 실험에서는 mSPK 막 표면에 백금 전극을 환원하는 과정을 반복하여 적절한 표면 저항을 가지는 전극 환원 횟수를 결정하도록 하였다. 다음 Figure 3-14 에서, 1 회에서 4 회까지 무전해 도금법을 이용한 도금을 반복한 결과 금속 함유량 및 표면 저항을 측정하였다. 이때, 3 회 이상 도금 시 어느 정도의 한계치에 도달한 것으로 보이며, 따라서 mSPK를 기반으로 하는 IPMC의 제조에는 3 번 정도의 무전해 도금이 필요한 것으로 결정하였다.

IPMC 제조 후 기계적 물성을 확인하였다. 기계적 물성 측정은 이온 교환막의 물성 측정과 동일한 조건에서 진행하였다. 무전해 도금을 3회로 고정하여 제조한 IPMC의 영 탄성율을 다음 Figure 3-15 에 나타내었다. 모든 IPMC에서 100 ~ 200 MPa 정도의 힘 증가가 관찰되었으며, 이는 견고히 형성된 표면의 백금 전극에 기인한 것으로 생각된다.

3.3.2.3 IPMC의 구동 특성 확인

제조한 IPMC의 구동 특성을 확인하였다. 우선 Nafion에 비하여 구동력이 어느 정도 향상되었는지 확인하기 위하여 구동력을 측정하였으며, 그 결과를 다음 Figure 3-16 에 나타내었다. 동일한 두께의 Nafion 막에 비해 (점선으로 표시) 최대 100 % 구동력의 증가를 확인할 수 있었다. 그러나 구동 후 전극이 손상되어 구동체에서 떨어져 나오며, 표면 저항 또한 급격히 증가하여 구동체로 재사용이 불가할 정도로 변형된 것을 확인할 수 있었다. 이는 Nafion과는 달리 백금 전극과 mSPK 막 간의 결합력이 약하기 때문인 것으로 생각되며, 이를 극복하기 위한 실험을 추가로 진행하였다. 백금 전극의 형성 과정은 먼저 백금 이온의 내부 이온교환막 치환 이후 환원제에 노출시키는 과정으로 이루어지는데, 이 과정에서 백금은 막 형태가 아닌 구형의 입자들이 켜켜히 쌓이는 형태를 가지게 된다. mSPK는 Nafion과 비교하였을 때 내부 이온 공간이 좁으며 주사슬 또한 견고한 방향족 주쇄를 이루기 때문에 백금 입자와의 결합력이 부족한 것으로 판단된다.

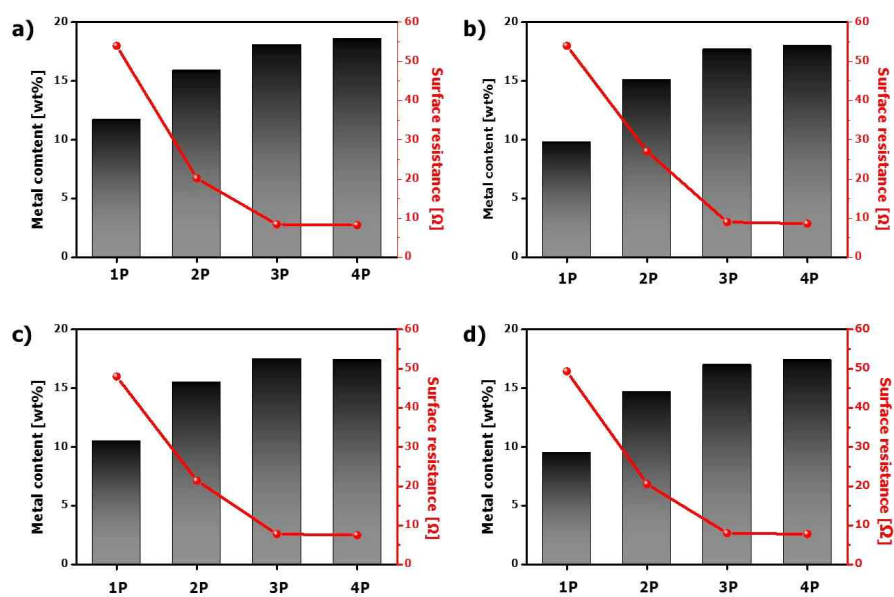


Figure 3-14. Metal contents and surface resistance change via electrode plating cycles of DE7 (a), DE9 (b), DM7 (c), and DM9 (d).

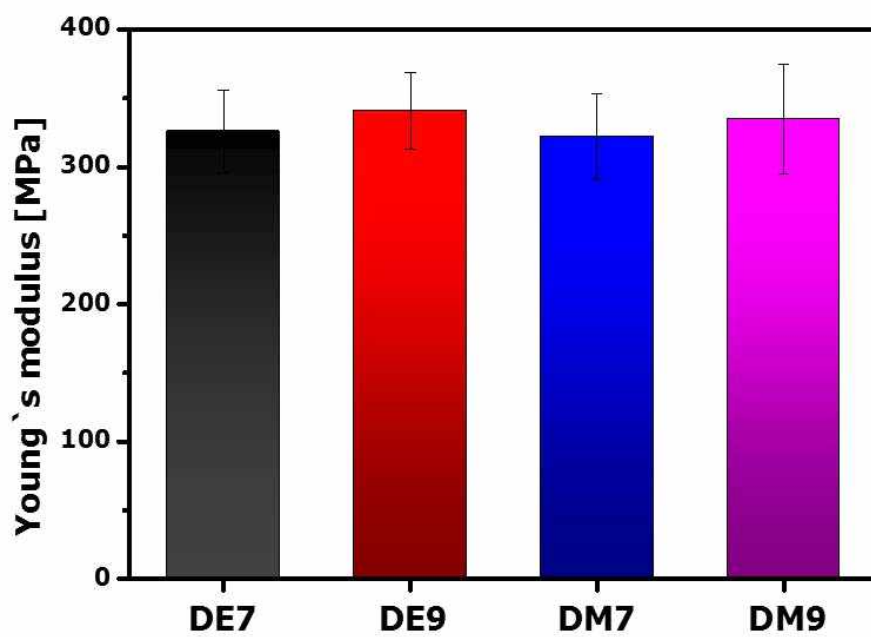


Figure 3-15. Young's modulus of mSPK-IPMCs.

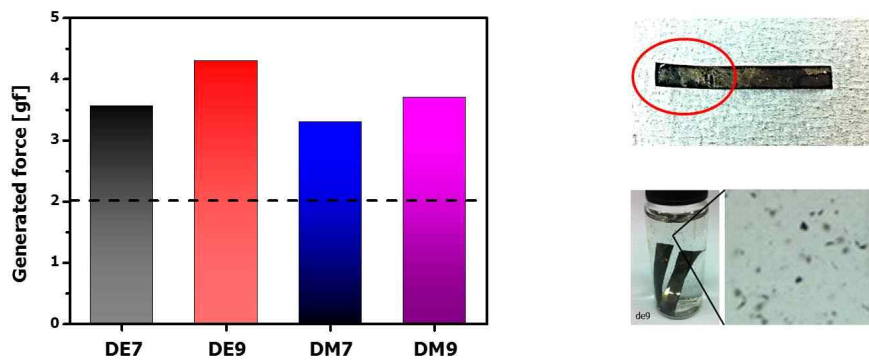


Figure 3-16. Force generation of mSPK-IPMCs and electrode damage after actuation.

3.3.3 PmSPK 이온교환막의 물성

3.3.3.1 백금 입자 도입 전후 막 특성 비교

위 실험 부분에서 서술한 백금 입자가 도입된 mSPK (PmSPK) 막의 특성을 확인하였다. 백금입자 도입 후 함수율, 이온 전도도, IEC 등의 이온 교환막 특성을 확인하여 도입 전의 mSPK와 비교하였다. 또한 IPMC 제조를 위한 열 압착 과정에서 막 간의 접촉 여부를 확인하기 위하여 FE-SEM으로 단면을 관찰하였다.

백금 입자의 도입으로 인한 이온 교환막의 함수율 및 이온 전도도의 변화를 관찰하기 위하여 이전과 동일한 실험 방법으로 함수율 및 이온 전도도를 확인하였다. 다음 Figure 3-17 에 함수율과 이온 전도도를 나타내었다. mSPK와 동일하게 단량체 농도의 증가에 따라 함수율 및 이온 전도도가 감소하거나 소량 증가하였으나 그 정도는 mSPK와 큰 차이를 보이지 않았다. 이온 교환능 또한 mSPK와 동일한 방법으로 확인하였으며 이 또한 mSPK와 유사한 값을 확인하였다.

백금 입자가 도입된 mSPK 막을 열과 압력을 가하여 적층한 경우 잘 접착되었는지 확인하기 위하여 액체 질소를 이용, 단면을 파단하여 FE-SEM으로 관찰하였다. (Figure 3-18) 두 이온 교환막은 모든 지점에서 균일하게 잘 접착되었으며, 경계면이 관찰되지 않았다. 따라서 양쪽 면에 백금이 분산된 형태의 이온 교환막을 IPMC용 이온 교환막으로 도입하는 것이 가능한 것으로 확인되었다.

3.3.3.2 백금 입자 도입 전후 기계적 물성 변화

mSPK 막에 분산된 백금 입자가 이온 교환막의 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 mSPK의 기계적 물성 측정과 동일하게 영 탄성율을 측정하였다. 다음 Figure 3-21 (a) 에 그 결과를 나타내었다. 이때 백금 입자 도입 후 이온 교환막의 영 탄성율이 도입 전보다 낮게 나타났다. 이는 백금 입자와 고분자 간의 낮은 결합력으로 인하여 백금 입자와 고분자 간의 계면 접착력이 떨어지게 되어 넣어준 백금 입자가 공극 (void) 으로 작용한 것으로 생각된다.

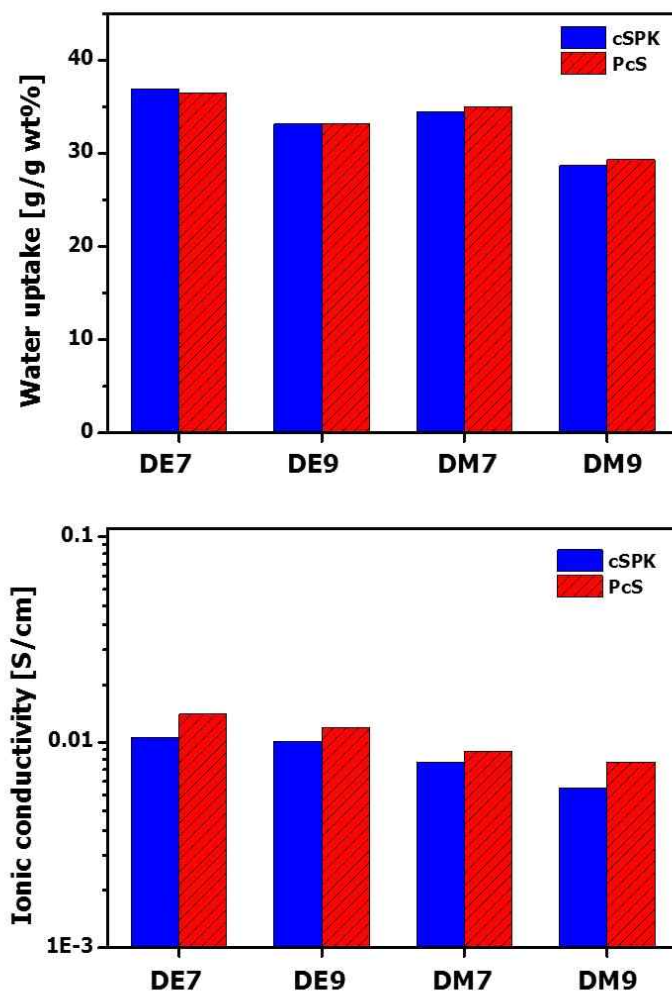


Figure 3-17. Water uptake and ionic conductivity comparison of mSPK and PmSPK membranes.

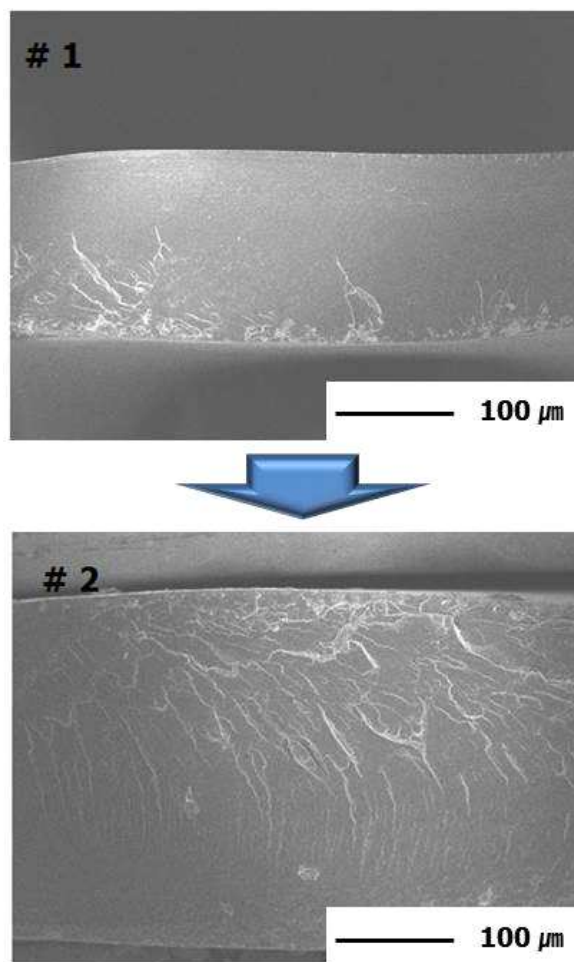


Figure 3-18. Cross-sectional SEM images of before (top) and after (bottom) heat pressing of two PmSPK membranes.

3.3.4 PmSPK-IPMC의 구동 성능 확인

3.3.4.1 PmSPK-IPMC의 전극 특성 분석

mSPK-IPMC의 전극 특성 분석 과정과 마찬가지로, 백금 입자 도입 후 IPMC로 제조된 PmSPK-IPMC의 금속량을 측정하였다. 모든 변수에서 백금 입자가 도입된 IPMC가 그렇지 않은 IPMC보다 높은 금속량을 보임을 확인하였다.(Figure 3-19) 이는 도입된 백금 입자가 전극 형성에 도움을 준 것으로 생각되며, 전극 강화에 적절한 역할을 담당한 것으로 확인된다. 이를 자세히 확인하기 위하여 전극의 표면을 FE-SEM으로 관찰하고, 전극부의 단면을 FE-TEM 및 EDS로 확인하였다. (Figure 3-20) FE-TEM 과 EDS 관찰 결과, mSPK-IPMC는 백금 전극과 이온 교환막 간의 뚜렷한 계면이 있음을 확인할 수 있다. Nafion 으로 제조한 IPMC의 전극이 고분자 막 내에 백금 전극의 계면이 존재함을 생각해 볼 때 이는 전극 물질인 백금과 고분자 간의 결합력이 약하기 때문인 것으로 생각된다. 반면 백금 입자가 도입 된 PmSPK-IPMC의 경우 넣어준 백금 입자가 우선 표면 부근에서 관찰되며, 전극의 계면 또한 적지만 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 백금 입자의 도입이 전극과 이온 교환막 간의 결합력을 향상시켰음을 의미한다. 표면을 관찰한 SEM의 경우, 백금 도입 전에는 많은 균열을 확인할 수 있으나, 도입 후에는 현저히 줄어들었음을 볼 수 있다. 표면의 많은 균열은 완전히 분리된 전극과 고분자 간의 계면을 고려해 볼 때 적은 굽힘 변형 간에도 전극이 깨져서 떨어질 수 있는 가능성을 보여주는 것이며, 이러한 현상이 덜 관찰되는 백금 도입 후의 IPMC에서는 위와 같은 문제가 극복될 수 있을 것으로 생각되었다.

백금 도입 후 IPMC의 전극 형성이 IPMC에 미치는 영향을 좀 더 관찰하기 위하여 기계적 물성을 평가하였다. 위에서 서술한 방법과 동일하게 영 탄성율을 측정하였으며, mSPK-IPMC와 비교하였다. 다음 Figure 3-21 (b) 에서 보듯, 모든 경우의 백금 입자가 도입된 IPMC에서 그렇지 않은 IPMC보다 높은 영 탄성율이 관찰되었다. 백금 도입 후 제작된 IPMC가 상대적으로 많은 전극의 금속량과 전극-고분자 간의 계면 향상으로 인한 결합력 강화 등의 효과로 인하여 이온 교환막의 기계적 물성과는 반대로 백금 도입 전보다 큰 영 탄성율을 보이는 것으로 생각할 수 있으며, 이는 기존의 개질 반응으로 강성이 보충된 IPMC에 더불어 구동력의 추가 향상을 가져올 수 있는 요인으로 생각되었다.

3.3.4.2 mSPK-IPMC / PmSPK-IPMC의 전기화학적 특성

전극 특성 확인을 위하여 mSPK-IPMC와 PmSPK-IPMC의 전기화학적 분석을 Chronoamperometry (CA)를 이용하여 실시하였으며, 구동 조건인 4 V에서 측정하였다. 동일한 시간 내에 동일 전압을 가했을 때 출력되는 전류의 밀도 (current density)를 측정하였으며, 이 때의 시간 대비 전류 밀도 값을 적분해 주게 되면 IPMC에 가해지는 전체 전하량을 알 수 있으며, 여기에서 capacitance를 계산할 수 있다. Capacitance는 일의 양과 비례하는 값이며, 더 큰 capacitance를 가질수록 더 많은 일을 할 수 있음을 의미하는 값이므로, 구동 성능을 간접적으로 비교할 수 있는 수치로 생각된다. Figure 3-22 에서 그 값을 나타내었으며 비교 결과, 백금 입자 도입 후 제작된 IPMC가 그렇지 않은 IPMC보다 더 큰 capacitance를 나타냈으며, 더 우수한 구동 성능을 가질 수 있을 것으로 생각된다.

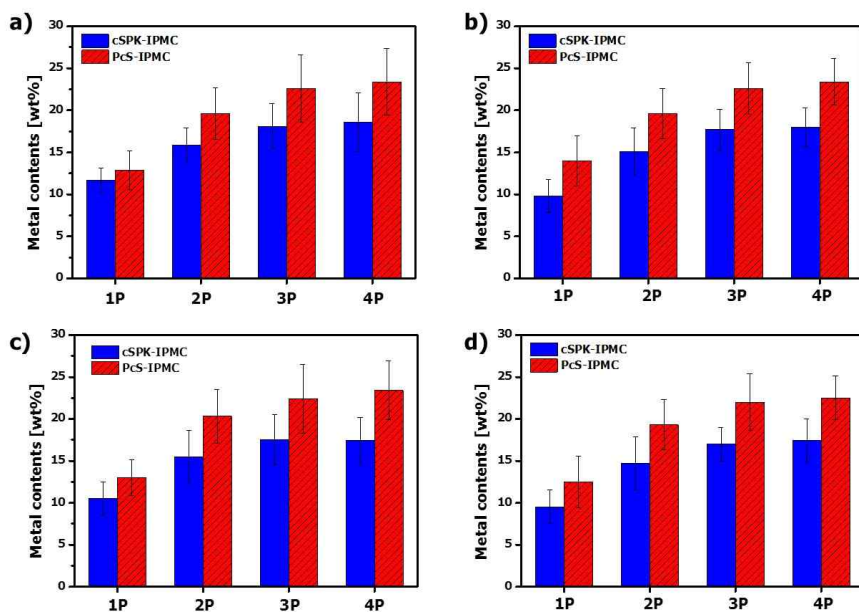


Figure 3-19. Metal contents comparison of mSPK-IPMC and PmSPK-IPMC (DM7 (a), DM9 (b), DE7 (c), DE9 (d))

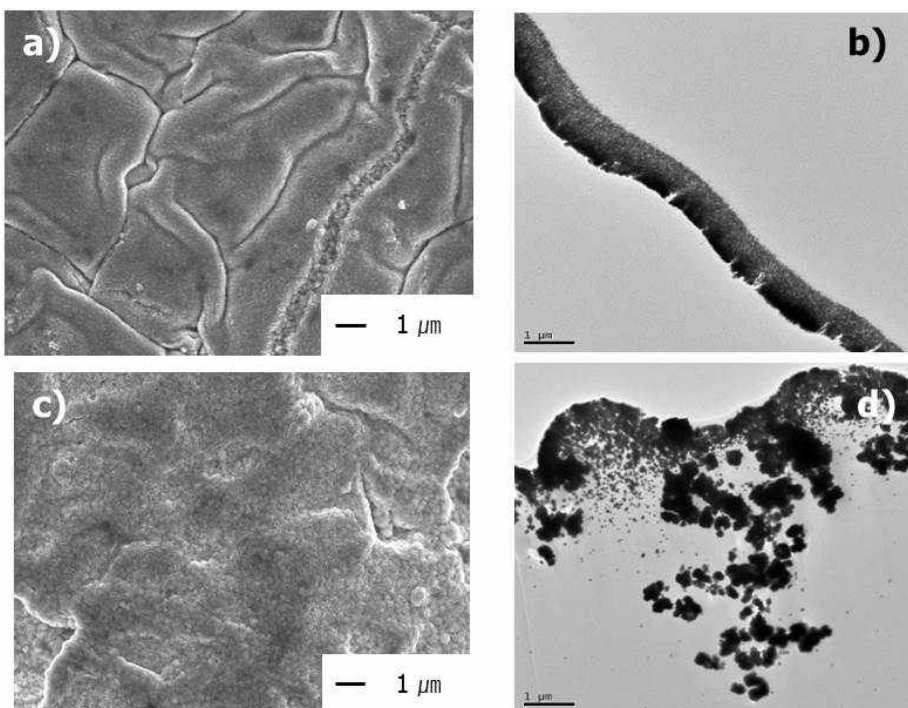


Figure 3-20. Surface morphology of IPMCs observed with FE-SEM and cross-sectional electrode observed with FE-TEM (a, b : mSPK-IPMC, c, d : PmSPK-IPMC).

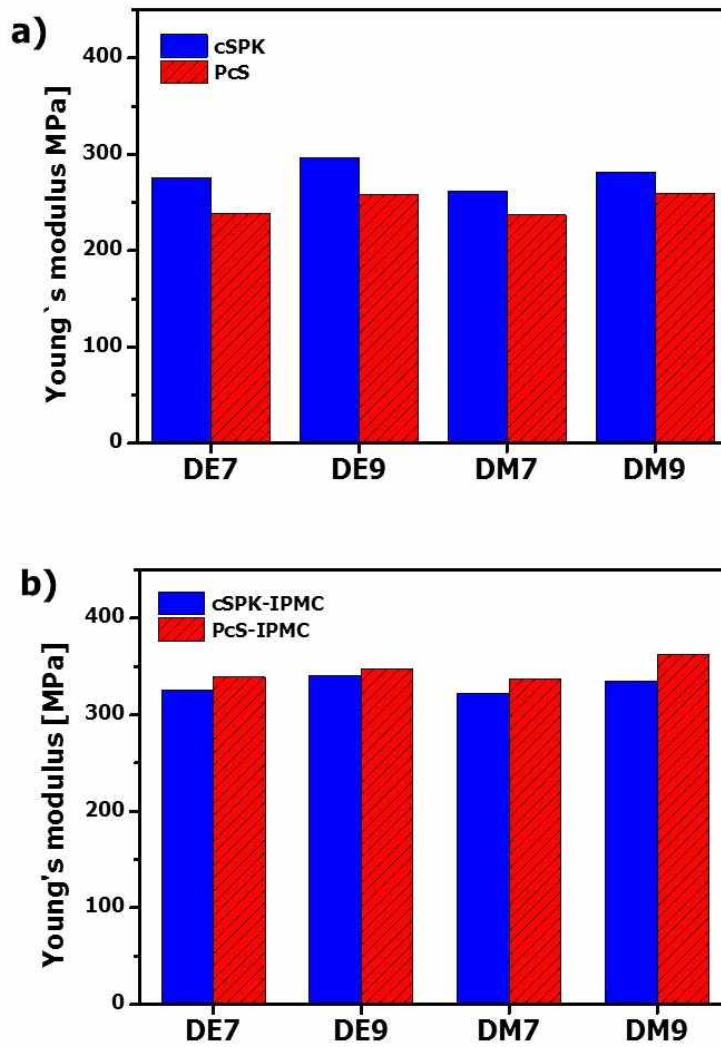


Figure 3-21. Young's modulus comparison of mSPK and PmSPK before (a) and after (b) IPMC fabrication.

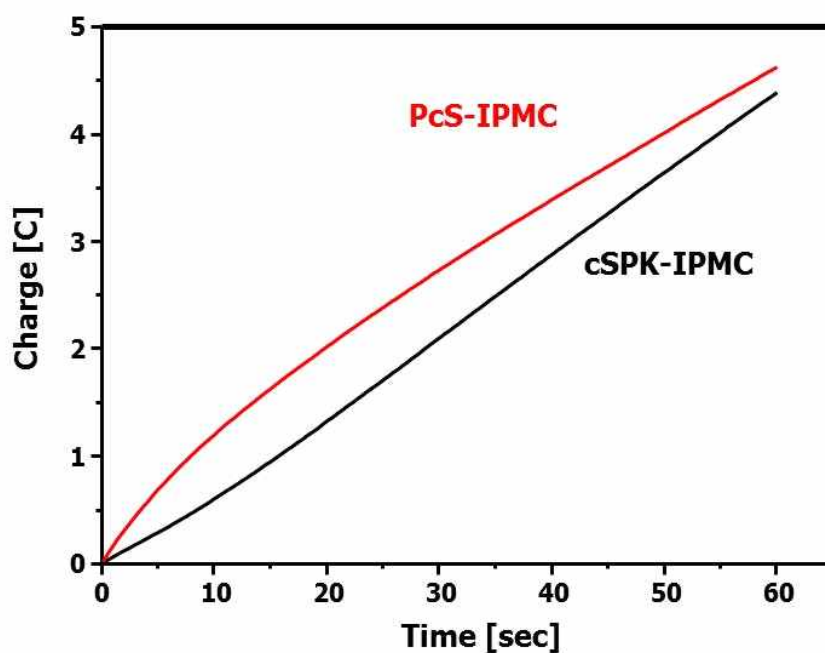


Figure 3-22. Chronoamperometric data of mSPK and PmSPK-IPMCs.

3.3.4.3 mSPK-IPMC / PmSPK-IPMC의 구동 비교

각각 제조된 IPMC를 DC 4 V, AC 4 V, 0.1 Hz로 구동하여 구동력 및 구동 변위를 확인하였다. 모두 단량체의 양이 증가할수록 구동력 또한 증가하는 경향을 보였으며, (Figure 3-23) 이는 이온 교환막의 기계적 물성의 증가가 백금 입자의 도입과 무관하게 작용하였음을 의미한다. 또한 백금 입자가 도입된 IPMC가 그렇지 않은 IPMC보다 더 큰 구동력을 보였으며, 이는 전극의 향상으로 인한 강성의 증가 및 전압 인가 등의 전극 특성 향상에 기인한 것으로 생각된다. 최종적으로 개선된 백금 입자가 도입된 IPMC에서의 구동력은 기존 Nafion 기반으로 제조된 IPMC보다 최대 4 배 가까운 증가량을 보임을 확인하였다. 구동 변위 또한 두 IPMC 모두 우수한 응답을 보이는 것을 확인하였으나, mSPK-IPMC의 경우 1 회 이상 구동 시 구동 변위가 급격하게 감소하여 측정이 불가하였다.(Figure 3-24)

mSPK-IPMC에서는 1 회 이상 구동 시 표면 전극의 손상 및 박리가 관찰되며 이에 따라 전극이 손상되는 문제가 발생하였다. 구동력 및 구동 변위 또한 이에 따라 급격히 감소하였으며, 이를 보완하기 위하여 백금 입자가 도입한 PmSPK-IPMC에서도 이와 같은 현상이 발생하는지 확인하기 위하여 구동 횟수를 반복하여 구동력과 표면 저항의 변화를 관찰하였다. 다음 Figure 3-25 에서 구동력 및 표면 저항의 변화를 나타내었다. 백금 입자 도입 전의 IPMC의 경우, 2 회 만에 원래 구동력의 50 % 로 구동력이 감소하였으며, 5 회 만에 구동체로서의 구동을 완전히 상실하였다. 표면저항 역시 5 회 만에 10000 Ohm으로 증가하며, 구동 횟수의 반복에 따라 지속적으로 증가함을 알 수 있다. PmSPK-IPMC의 경우, 구동력의 감소는

소량 발생하였으며 30 회까지 반복 구동 실험한 후에도 60 % 이상의 구동력을 지니고 있음을 확인하였으며, 표면 저항 또한 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 백금 입자가 도입된 IPMC가 mSPK와 전극 간의 계면 및 전극 물성을 향상시키는데 기여하였음을 확인할 수 있었다.

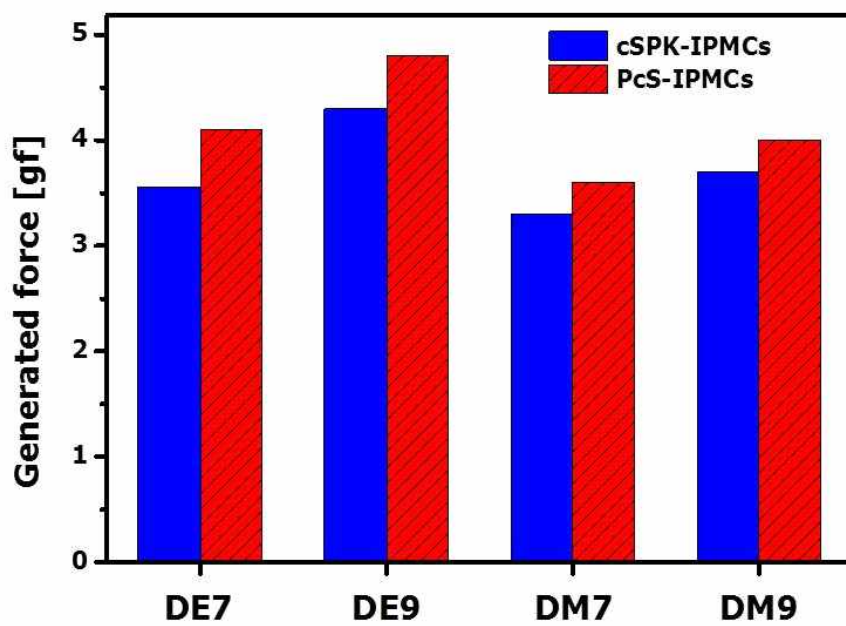


Figure 3-23. Generated force of mSPK / PmSPK IPMCs.

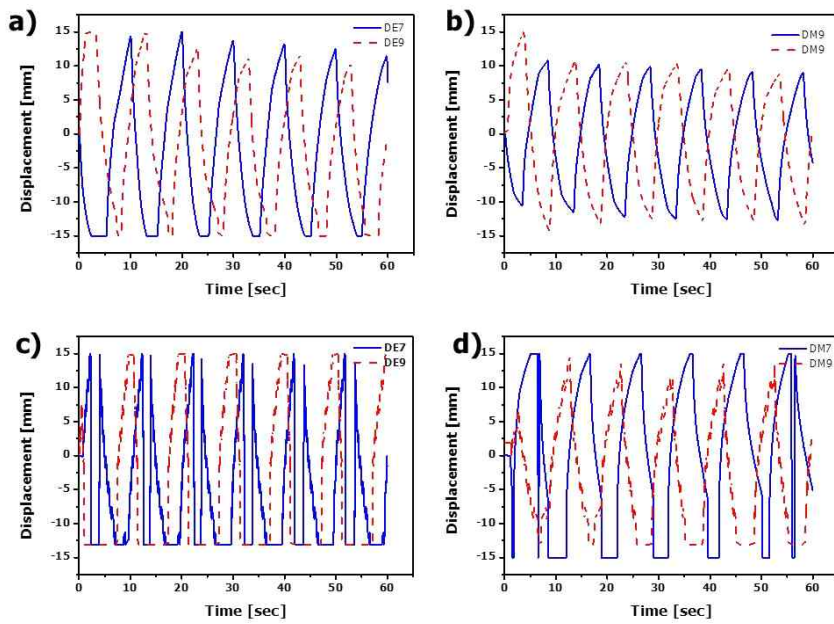


Figure 3-24. Displacement of mSPK-IPMC (a : DE7, DE9, b : DM7, DM9) and PmSPK-IPMCs (c : DE7, DE9, d : DM7, DM9), 4 V, 0.1 Hz.

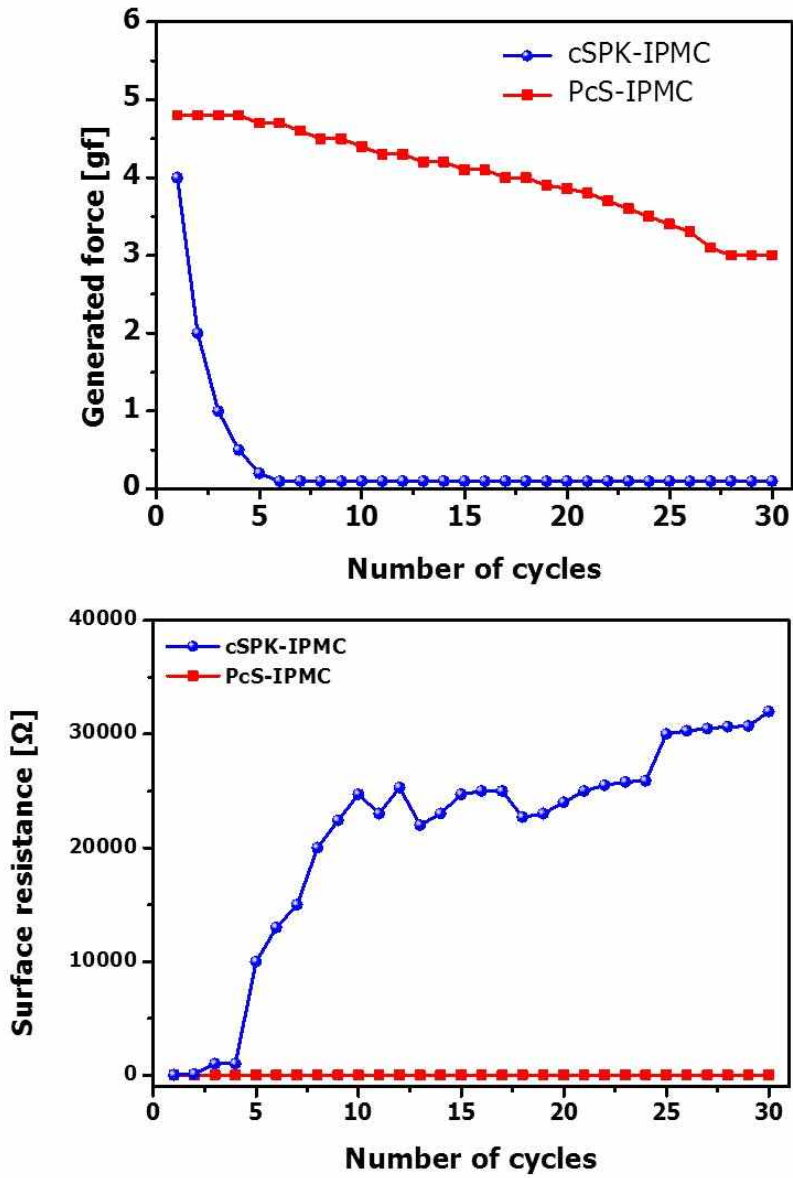


Figure 3-25. Actuation repeating test of mSPK / PmSPK IPMC and resistance change from repeated actuation.

3.4 요약

본 실험에서는 IPMC 구동체에 사용되는 이온 교환막의 대체를 위하여 엔지니어링 플라스틱인 PEEK를 술폰화 과정으로 개질한 후 디아민기를 가지는 단량체인 4,4'-diaminophenyl ether과 4,4'-diaminophenyl methane으로 개질하여 치수 안정성이 보장된 우수한 기계적 물성의 이온 교환막을 제조하였다.

제작된 이온 교환막의 IPMC에의 적합성 여부를 확인하기 위하여 이온 교환능, 함수율, 이온 전도도의 막특성을 측정하였으며, 단량체 농도의 변화에 따른 고분자 사슬의 거동을 관찰하기 위하여 DSC와 DMA를 측정하였다. 또한 결합 여부를 관찰하기 위하여 FT-IR 분석을 실시하였다. 함수율과 이온 전도도를 비교한 결과, 낮은 단량체의 농도에서는 충분한 기계적 물성이 확보되지 못하여 치수 안정성이 떨어지며 높은 단량체 농도에서는 개질 반응에 의한 이온기의 상실로 낮은 이온 전도도를 보이므로 SO_3^- 이온기 대비 5와 7 mol%의 적절한 단량체 농도도를 가지는 이온 교환막으로 한정하여 실험을 진행하였다. 개질 반응이 진행됨에 따라 결합 지점이 고분자의 무정형 부분의 이동을 제약하는 원인이 되어, DSC와 DMA로 이온 교환막의 유리 전이 온도를 측정한 결과 온도가 증가하였다. 또한 막의 IEC를 측정한 결과 이상적인 수치보다 약간 낮지만 대체적으로 의도한 정도의 이온 교환능 감소를 보임을 확인하였다. 추가적으로 FT-IR 관찰 결과 아민기의 특정 피크가 감소한 것을 확인할 수 있으며, 이는 개질 반응이 잘 형성되었음을 나타내었다. 내부 구조의 비교를 위하여 SAXS 실험으로 이온 교환막의 구조를 확인하였다. Nafion과 비교하였을 때 넓고 작은 intensity의 피크를 확인할 수 있었으며, 이는 가교제 도입 전후 차이가 없었다.

따라서 mSPK 이온 교환막은 나피온에 비해 높은 함수율과 이온 교환능을 가지지만, 내부 구조의 형성이 이온 이동에는 Nafion 보다 용이하지 않기 때문에 이온 전도도는 낮았다. 그러나 자체적인 구조와 개질 반응에 기인한 기계적 물성은 Nafion 대비 큰 영 탄성율을 보였으므로 IPMC로 제작 시 구동력의 향상을 예상하였다. 또한 단량체 농도의 증가에 따라 영 탄성율 또한 증가하여 단량체에 의한 효과도 확인할 수 있었다.

IPMC로 제작하기 위하여 무전해 도금법을 이용, 백금 전극을 형성하였다. 금속량 및 표면 저항 측정을 통해 3회 반복 도금이 가장 적절할 것으로 판단하였다. 그러나 구동 간 전극과 이온 교환막 간의 결합력 부재로 인한 전극의 손상 및 탈락이 발생하여 구동 성능이 급격히 저하되는 것을 확인, 백금 입자를 먼저 추가하고 무전해도금법으로 전극을 입히는 보완책을 제안하였다.

백금 입자가 도입된 mSPK (PmSPK) 이온교환막은 함수율, 이온 교환능, 이온 전도도 면에서 도입 전 mSPK와 유사하였으며, 기계적 물성은 내부에 첨가된 백금 입자와 고분자 간의 결합력 부재로 인하여 넣기 전보다 소량 감소하였다. 그러나 IPMC 제조 후 전극 분석 결과 금속량이 백금 입자 도입 전 보다 크게 증가하였으며, 표면 및 단면의 FE-SEM / FE-TEM 관찰 결과 또한 표면의 균열 감소와 전극 두께 향상 및 계면 형성 등 전극 특성의 향상을 보였다. 최종적으로, 구동력 및 변위가 우수한, 개질된 SPEEK를 기반으로 하는 IPMC를 제조하였으며, 백금 입자의 도입으로 도입 전보다 구동 안정성이 향상된 구동체를 제작할 수 있었다.

VI. 결론

고분자 소재의 개질에서 물성의 향상을 위하여 주로 사용되는 가교 반응 및 수소 결합 반응을 이용하여 이온성 고분자 구동체의 한계점을 극복하고자 하였다. 각각 다른 두 종류의 이온성 고분자 구동체 (전도성 고분자 구동체, 이온성 고분자-금속 복합체)에 개질 반응을 도입하여 성능의 향상을 확인하였다.

전도성 고분자 구동체의 공기 중 구동을 위하여 필수적으로 수반되는 고체 고분자 전해질의 물성 강화를 위하여 가교 반응을 도입하였다. 광개시제를 이용한 광중합 반응으로 주사슬이 PMMA이며 곁가지가 PEO로 이루어진 구조에 가교제를 도입하여 기계적 물성이 향상된 우수한 이온 전도도를 가지는 고체 고분자 전해질을 제조하였다. 추가로, 다공성 PVDF 막을 도입하여 기계적 물성을 보강하였다. 이때 강건한 PVDF의 특성 상 광중합 전 단량체 혼입시 팽윤되는 것이 아니라 양 면에 추가적으로 PEO 막이 형성되었음을 SEM으로 확인하였다. 이는 구동체 제조 시 전도성 고분자가 중합되는 위치로 형성되어 구동체 제조에 기여하였다. 아크릴기로 치환된 단량체의 특성 상 가교 반응은 신속하게 진행되었으며 이를 IR과 기계적 물성 평가를 통해 확인하였다. 가교도의 증가에 따라 기계적 물성은 향상되었으나, 이온 전도성은 반대로 감소하였으며, 이는 가교에 의한 내부 가소제 용매 함입량의 감소로 인한 것으로 판단된다. 또한, 가교제의 농도가 너무 낮을 경우 너무 약한 기계적 물성으로 인하여 자체적으로 형상을 유지하지 못하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PVDF 지지체의 도입으로 극복할 수 있었으나, 구동체 제작에서는 마찬가지로 기계적 물성의 한계를 드러내었다. 제조된 고체 고분자 전해질 위에 산화 중합을 통해 전도성 고분자인

PPy를 도입하였으며, 이때에도 기계적 물성이 낮은 변수의 경우 산화 중합 전 전도성 고분자 단량체의 함입 시 표면의 PEO 막이 손상되며, 이에 따라 구동체로서의 역할이 현저히 저하됨을 확인하였다. 또한 일정 수준 이상의 가교도에서는 가교도의 증가에 따라 내부 용매 함입량 및 이온 전도도가 감소하여 이에 따른 구동 성능 또한 감소하였다. 최종적으로, 가교제의 농도가 20 wt%인 PVE-2 구동체는 최대 10000 cycle 까지 구동 성능의 30 % 손실을 유지하며 구동하였으며, 절대적인 구동 변위 또한 최저 2 배에서 최대 3 배 이상 큰 값을 보임을 확인하였다. 다음으로 IPMC의 구동에 핵심적인 역할을 담당하는 이온 교환막의 개질 및 제조를 위하여 다이아민계 단량체를 도입한 PEEK막을 선정하였다. 엔지니어링 플라스틱 중 기계적 물성과 열, 화학적 안정성이 우수한 PEEK를 간단한 술폰화 과정을 거쳐 이온 교환막으로 제조하였으며, 이때 발생하는 고함수율에 의한 겔화를 막기 위하여 수소 결합 반응을 도입하였으며 함수율과 이온 교환능을 측정하여 개질 반응이 성공적으로 형성되었음을 확인하였다. 제조된 mSPK 이온 교환막은 기존 사용되는 Nafion 막 보다 2 배 이상 큰 영 탄성율을 보였으나 Nafion보다 많은 이온 교환능과 큰 함수율에도 불구하고 자체적인 구조의 한계에 기인한 이온 전도도의 한계를 보였다. 이를 이용하여 IPMC를 제조한 결과 의도한 바대로 구동력의 증가는 확인할 수 있었으나 구동체와 백금 전극 간의 미약한 계면 형성으로 인한 구동 시 전극 손상 및 탈락이 관찰되어 이를 개질하기 위한 실험을 추가로 진행하였다. 사전에 제조된 백금 입자를 개질 반응 시 투입하여 양 쪽에 백금 입자가 미리 분포된 형태의 이온 교환막을 서로 열로 압착하여 하나의 막으로 제조하였으며 열 접착 후 하나의 이온 교환막으로 형성되었음을 FE-SEM으로 확인하였다. 백금 입자의 도입 후 이

온 교환능, 이온 전도도, 함수율에는 도입 전과 큰 변화가 없었으며, 전극의 금속 양이 현저히 증가하며 백금 도입 전에 비해 전극과 이온 교환막 간의 친화력이 형성되어 표면의 균열 감소 및 전극과 고분자 막 간의 계면 형성을 FE-SEM과 FE-TEM으로 확인하였다. 백금 도입 후 전기화학적 분석을 통해 구동체로서의 성능 향상 가능성을 확인하였으며, 구동 성능 면에서도 향상된 구동 변위 및 구동력을 보였다. 반복 실험 결과, 제조된 구동체는 백금 도입 전보다 구동 수명이 향상되었으며, 표면 저항의 변화도 크게 관찰되지 않았다. 최종적으로 제조된 PmSPK-IPMC는 Nafion 대비 최대 100 % 이상 향상된 구동력을 확인하였다.

위와 같이 개질 반응을 도입하여 두 종류의 이온성 고분자 구동체를 개질하여 각각의 목표에 도달하고자 하였다. 전도성 고분자 구동체는 고체 고분자 전해질의 물성 강화로 구동 성능 및 구동 수명이 향상되었으며, IPMC 구동체는 백금 입자의 추가 도입으로 반복 구동이 가능한, 향상된 구동력을 가진 구동체를 제작할 수 있었다. 이러한 결과들은 기존 이온성 고분자 구동체의 단점을 극복하기 위한 대안으로 제시될 수 있으며, 이러한 단점들에 기인한 응용의 한계를 넓힐 수 있을 것으로 기대된다. 또한 다양한 형태의 이온성 고분자 및 전기활성 고분자에서도 각각의 단점을 보완할 수 있는 개질법으로 본 연구에서 실험한 방법이 도입 가능할 것으로 기대한다.

참고 문헌

- [1] Y. Bar-Cohen, *Electroactive polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles : Reality, Potential and Challenges*, 2nd ed., SPIE press, Washington, 2004.
- [2] O. Khatib, J. J. Craig, and T. Lozano-Perez, *The Robotics Review 1*, MIT Press, Cambridge, Mass., 1989.
- [3] Y. Bar-Cohen, *Bioinsp. Biomin.*, 2, E01, 2007.
- [4] Y. Bar-Cohen, *Biomimetics : Biology Inspired Technologies*, Taylor & Francis, CRC Press, Boca Raton, 2006.
- [5] M.H. Dickinson, C.T. Farley, R.J. Full, M.A.R. Koehl, R. Kram and S. Lehman. *Science*. 2000, **288**, 100.
- [6] T. Mirfakhrai, J. D. W. Madden, and R. H. Baughman, *Mater. Today*, 2007, **10**, 30.
- [7] C. Roentgen, *About the changes in shape and volume of dielectrics caused by electricity*, Section III in G. Wiedemann Ed. Annual Physics and Chemistry Series, vol. 11, J.A. Barth, Leipzig, Germany, 1880.
- [8] E. Fukada and I. Yasuda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1957, **12**, 1158.
- [9] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Falls Church, VA, 1989.
- [10] W. Lehmann, H. Skupin, and C. Tolksdorf, *Nature*, 2001, **410**, 447.
- [11] Q. M. Zhang, V. Bharti, and X. Zhao, *Science*, 1998, **280**, 2101.

- [12] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, and J. Joseph, *Science*, 2000, **287**, 836.
- [13] H. S. Nalwa, *Ferroelectric Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [14] T. Tanata, I. Nishio, S.T. Sun, and S. Uneo-Nisho, *Science*, 1982, **218**, 467.
- [15] Q. Pei and O. Inganäs, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 10507.
- [16] T. F. Otero, E. Angulo, J. Rodriguez, and C. Santamaria, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **341**, 396.
- [17] M. R. Ghandhi P. Murray, G. M. Spinks, and G. G. Wallace, *Synth. Met.*, 1995, **73**, 247.
- [18] T. E. Herod and J. B. Schlenoff, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 951.
- [19] K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min, and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 1995, **71**, 2211.
- [20] M. Kaneko and K. Kaneto, *React. Funct. Polym.*, 1998, **37**, 155.
- [21] E. Smela, W. Lu, and B. R. Mattes, *Synth. Met.*, 2005, **151**, 25.
- [22] E. Smela and B. R. Mattes, *Synth. Met.*, 2005, **151**, 43.
- [23] R. H. Baughman, *Synth. Met.*, 1996, **78**, 339.
- [24] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, and M. Kertesz, *Science*, 1999, **284**, 1340.
- [25] N. G. Wang, J. Kim, Y. Chen, S. R. Yun, and S. K. Lee, *Macromol. Res.*, 2006, **14**, 624.

- [26] K. J. Kim and S. Tadokoro, *Electroactive Polymers for Robotics Applications: Artificial Muscles and Sensors*, Springer, London, 2007.
- [27] I. R. Sinclair, *Sensors and Transducers*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001.
- [28] M. Fremond and M. Miyazaki, *Shape Memory Alloys*, Springer, New York, 1996.
- [29] J. E. Huber, N. A. Fleck, and M. F. Ashby, *Proc. R. Soc. London*, Ser A, 1997, **453**, 2185.
- [30] Y. Bar-Cohen, *Expert Rev. Med. Devices*, 2005, **6**, 731.
- [31] M. Shahinpoor, K. J. Kim, and M. Mojjarrad, *Artificial Muscles: Applications of Advanced Polymeric Nanocomposites*, Taylor & Francis, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [32] F. Carpi and E. Smela, *Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators*, John Wiley & Sons, Chichester, 2009.
- [33] X. L. Xie, F. P. Du, and Y. W. Mai, *Carbon Nanotube Nanocomposites for Biomedical Actuators* (ch. 25), in 'Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites', S. C. Tjong and Y.-W. Mai (ed.), Woodhead Publishing, Philadelphia, 2010.
- [34] M. Chanda and S. Roy, *Plastics Technology Handbook, 4th ed.*, Taylor & Francis, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [35] L. C. Nielsen, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, 1969, C369.
- [36] Q. Pei and O. Inganäs, *Solid State Ionics*, 1993, **60**, 161.
- [37] E. Smela, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 481.

- [38] D. D. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, *Polymer*, 1973, **14**, 589.
- [39] M.B. Armand, J. M. Chabagno, and M. Duchot, *Second International Meeting on Solid Electrolyte*, 1978, 20–22, St Andrews, Scotland
- [40] P. G. Hall, G. R. Davies, J. E. McIntyre, I. M. Ward, D.J. Dannister, and K. M .F. Le Brocq, *Polym. Commun.*, 1986, **27**, 98.
- [41] A. Kilis, J. F. LeNest, A. Gandini, H. Cheradame, and J. P. Cohen, *Solid State Ionics*, 1984, **14**, 231.
- [42] E. Tsuchida, H. Ohno, and K. Tsunemi, *Electrochem. Acta*, 1983, **28**, 591.
- [43] D. J. Harris, T. J. Bonagamba, K. Schmidt-Rohr, P. P. Soo, D. R. Sadoway, and A. M. Mayes, *Macromolecule*, 2002, **35**, 3772.
- [44] T. J. Cleij, L. W. Jenneskens, M. Wubbenhorst, and J. Van Turnhout, *Macromolecule*, 1999, **32**, 8663.
- [45] H. Tada and H. Kawahara, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **135**, 1728.
- [46] X. Hou and K. S. Siow, *Solid State Ionics*, 2002, **147**, 391.
- [47] J. D. Jeon and S. Y. Kwak, *J. Membrane Sci.*, 2006, **286**, 15.
- [48] Y. Wu, G. Alici, G. M. Spinks, and G. G. Wallace, *Synth. Met.*, 2006, **156**, 1017.
- [49] C. Plesse, F. Vidal, H. Randriamahazaka, D. Teyssie, and C. Chevrot, *Polymer*, 2005, **46**, 7771.
- [50] M. S. Cho, J. D. Nam, H. R. Choi, and J. C. Koo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2006, **444**, 241.

- [51] O. Valdes-Aguilera, C. P. Pathak, J. Shi, D. Watson, and D. C. Neckers, *Macromolecules*, 1992, **25**, 541.
- [52] Lin-Gibson, S. Bencherif, J. A. Cooper, S. J. Wetzel, J. M. Antonucci, B. M. Vogel, F. Horkay, and N. R. Washburn, *Biomacromolecules*, 2004, **5**, 1280.
- [53] X. J. Wang, Z. L. Xu, N. C. Bing, and Z. G. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **109**, 64.
- [54] G. B. Street, T. C. Clarke, M. Krounbi, K. K. Kanazawa, V. Lee, Pfluger, P. Scott, and J. C. G. Weiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1986, **83**, 253.
- [55] M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, T. Xue, J. O. Simpson, and J. Smith, Annual international symposium on smart structures and materials, 1998, 7, R15.
- [56] M. Shahinpoor and K. J. Kim, *Smart Mater. Struct.*, 2005, **14**, 197.
- [57] M. Shahinpoor and K. J. Kim, *Smart Mater. Struct.*, 2001, **10**, 819.
- [58] A. J. Duncan, D. J. Leo, and T. F. Long, *Macromolecules*, 2008, **41**, 7765.
- [59] A. Heinzl and V. M. Barragan, *J. Power Sources*, 1999, **84**, 70.
- [60] J. M. Song, J. H. Shin, J. Y. Sohn, and Y. G. Nho, *Macromol. Res.*, 2001, **19**, 1082.
- [61] P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, *J. Membrane Sci.*, 2004, **229**, 95.

- [62] R.Y.M. Huang, P. Shao, C.M. Burns, and X. Feng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **82**, 2651.
- [63] J. Y. Lee, H. S. Wang, M. J. Han, and J. Y. Jho, *Macromol. Res.*, 2011, **19**, 1014.
- [64] J. A. Kerres, *J. Membr. Sci.*, 2001, **185**, 3.
- [65] N. T. Chi, D. X. Luu, and D. J. Kim, *Solid State Ionics*, 2011, **187**, 78.
- [66] P. H. Hsu, *Clays & Clay Minerals*, 1992, **40**, 300.
- [67] X. Wu, X. Wang, G. He, and J. Benziger, *Polymer Physics*, 2011, **49**, 1437.
- [68] Y. L. Chen and T. C. Chou, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **360**, 247.
- [69] K. Oguro, N. Fujiwara, K. Asaka, K. Onishi, and S. Sewa. *Proc. of SPIE*, 1999, **3669**, 649.
- [70] M. D. Bennett and D. J. Leo, *Smart Mat. Struct.*, 2003, **12**, 424.
- [71] R. Liu, W. H. Her, and P. S. Fedkiw, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, 152.
- [72] H. Takenaka, E. Torikai, Y. Kawami, and N. Wakabayashi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1982, **7**, 397.
- [73] K. D. Kreuer, *J. Membrane Sci.*, 2001, **185**, 29.

Abstract

Electroactive Polymer Actuators Fabricated with Modified Poly(ethylene oxide) Electrolyte or Modified Poly(ether ether ketone) Membrane

Yoon, Byeri

Department of chemical and biological engineering

The Graduate School

Seoul National University

Electroactive polymers (EAPs) are type of actuator which changes its volume from external stimuli such as acidity, voltage, water, etc. EAPs does not require large power supplying equipments or actuating parts which makes it possible to applications such as MEMS, space science, biological science which requires small size of actuator with simple configuration. Ionic EAPs, exhibiting high deformation under low voltage, is considered to be having large potential in actual applications. In spite of the advantages, ionic EAP requires electrolytes which supplies ions in order to actuate, and exhibits rather low force from its actuation mechanism.

In this study, in order to overcome the limits of ionic EAPs, crosslinking reaction and hydrogen bonding is introduced

to two types of EAPs. Crosslinked solid polymer electrolyte and hydrogen bonded ion exchange membrane is fabricated and applied to conducting polymer actuator and ionic polymer-metal composite (IPMC) actuator to overcome the limits of each ionic EAPs.

First, solid polymer electrolyte is fabricated by photocrosslinking reaction. Poly(ethylene oxide) (PEO) and poly(vinylidene fluoride) (PVDF) was chosen as the electrolyte materials. By changing the degree of crosslinking, change in the mechanical property and membrane property was observed. Introducing conducting polymer onto the SPE, the effect of crosslinking was observed by actuation performance. Concluding from the property of the SPE and actuation performance, certain degree of crosslinking was confirmed as essential for fabrication of air-operating conducting polymer actuator. Secondly, fabrication of IPMC actuator by introducing hydrogen bonding to ion exchange membrane is studied. As the high water content is the threshold in application, sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) was modified in order to limit the water uptake and to enhance mechanical property. Two types of diamine-functionality containing monomers were introduced for hydrogen bonding. Additionally, pre-fabricated platinum powder was inserted to enhance the electrode-membrane affinity. Fabricated IPMCs exhibited higher generated force compared to as-reported Nafion based IPMCs with controlled dimensional stability and enhanced mechanical property, which are results of hydrogen bonding.

Keywords : modification, conducting polymer, solid polymer electrolyte, ionic polymer-metal composite, ion exchange membrane

student number : 2006 - 21363